PHYSIQUE QUANTIQUE ET THERMIQUE

COURS DE PHYSIQUE

PIERRE MOREL

Hermann Paris

Collection Méthodes

INTRODUCTION A LA PHYSIQUE

Premier cycle MP et PC

Mécanique-ondes, cours de physique
J. Bok, P. Morel

Electricité-magnétisme, cours de physique
P. Baruch, M. Hulin, *en préparation*

Mécanique-ondes, travaux dirigés
A. Brelot, N. Hulin-Jung, J. Klein, E. Saltiel

Electricité-magnétisme, travaux dirigés
A. Brelot, N. Hulin-Jung, J. Klein, E. Saltiel

Ondes électromagnétiques. Relativité, cours de physique
J. Bok, *en préparation*

Ondes électromagnétiques. Relativité, travaux dirigés
N. Hulin-Jung

Physique quantique et thermique, cours de physique
P. Morel

Physique quantique et thermique, travaux dirigés
J. Klein, *en préparation*

PHYSIQUE QUANTIQUE ET THERMIQUE COURS DE PHYSIQUE

Collection Méthodes

PHYSIQUE QU
THERMIQUE
COURS
PIERRE MORE

JANTIQUE ET

DE PHYSIQUE

L

I
Introduction à la mécanique quantique

II
Structure des atomes et des noyaux

III
Mécanique des systèmes de N particules

IV
Échanges d'énergie

V
Thermodynamique statistique

Annexes mathématiques

Hermann *Collection*
Paris *Méthodes*

PIERRE MOREL, ancien élève de l'Ecole Normale supérieure et professeur à la Faculté des Sciences de Paris, est né en 1933. Il s'est d'abord spécialisé dans l'étude de la mécanique statistique quantique et prépara aux « Bell Telephone Laboratories » une thèse et plusieurs publications sur les liquides de Fermi et la supraconductivité. De retour en France, il a orienté ses recherches vers la mécanique des fluides classique et la physique atmosphérique. Il est directeur adjoint du Laboratoire de Météorologie dynamique du Centre national de la recherche scientifique et directeur scientifique du projet de satellite météorologique EOLE du Centre national d'études spatiales.

LE MANUSCRIT reçu le 21 octobre 1968 a été mis en composition le 15 janvier 1969, après préparation et établissement de l'illustration; l'ouvrage a été achevé d'imprimer le 9 mai 1969.

© HERMANN, PARIS 1969

Tous droits de reproduction, même fragmentaire, sous quelque forme que ce soit, y compris photographie, photocopie, microfilm, bande magnétique, disque, ou autre, réservés pour tous pays.

TABLE

PRÉFACE 11

I. INTRODUCTION A LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

1. *Perspective historique* 15
2. *Caractère corpusculaire du rayonnement* 17
   - 2.1. Effet photoélectrique 17
     - 2.1.1. Résultats expérimentaux 17
     - 2.1.2. Théorie quantique d'Einstein 20
   - 2.2. Le photon 21
   - 2.3. Effet Compton . . 23
3. *Caractère ondulatoire de la matière* 27
   - 3.1. Diffraction des particules matérielles 27
   - 3.2. Relation de L. de Broglie 29
   - 3.3. Vérification expérimentale 31
   - 3.4. Principe d'incertitude de Heisenberg 34
     - 3.4.1. Paquets d'ondes 34
     - 3.4.2. Interprétation de l'expérience des trous d'Young 37
4. *Formulation de la mécanique quantique des particules* 39
   - 4.1. Cinématique d'un paquet d'onde 39
   - 4.2. Equation fondamentale de la dynamique quantique 41
     - 4.2.1. Equation de Schrödinger pour une particule libre 41
     - 4.2.2. Particule dans un potentiel scalaire 42
   - 4.3. Interprétation statistique des fonctions d'onde 43
     - 4.3.1. Probabilité de présence d'une particule 43

4.3.2. Valeur moyenne d'une grandeur physique 44
4.3.3. Théorème d'Ehrenfest 45
4.4. Equation de Schrödinger indépendante du temps . 47

5. *Potentiels carrés* 48
5.1. Formulation du problème 48
5.2. Barrière de potentiel . . . 50
5.3. Puits de potentiel carré infini . 54
5.4. Puits de potentiel fini 58
5.5. Nature des états de mouvement d'une particule 63

II. STRUCTURE DES ATOMES ET DES NOYAUX

1. *L'atome de Rutherford* 65
1.1. Les modèles d'atome 65
1.2. Théorie de la diffusion des particules α par les atomes 67
1.2.1. Théorie classique des collisions 67
1.2.2. Distribution angulaire des particules diffusées 69
1.2.3. Distance d'approche de la particule α 71

2. *Etats quantifiés d'un atome* 73
2.1. Description quantique d'un atome 74
2.2. Quantification des niveaux d'énergie 75
2.2.1. Expérience de Franck et Hertz 75
2.2.2. Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène 76
2.2.3. Résonance optique 79
2.3. Quantification du moment cinétique orbital 81
2.3.1. Moment magnétique orbital de l'électron 81
2.3.2. Précession de Larmor 83
2.3.3. Expérience de Stern et Gerlach 86
2.3.4. Résultats de la théorie quantique du moment cinétique 87
2.4. Spin de l'électron 88
2.4.1. Moments cinétique et magnétique de spin 88
2.4.2. Nature physique du spin 89
2.4.3. Principe d'exclusion de Pauli 90

3. *Notions sur la constitution des noyaux atomiques* 91
3.1. Bref bilan de la question 91
3.2. Masse des noyaux 93
3.2.1. Spectrographie de masse 93
3.2.2. Isotopes 97
3.3. Systématique des noyaux stables 99
3.4. Energie de liaison 103
3.5. Modèle nucléaire de la goutte liquide 105

4. *Réactions nucléaires* 109
4.1. Radioactivité naturelle 109
4.2. Propriétés générales des réactions nucléaires 111
4.2.1. Lois de conservation 111
4.2.2. Spectre d'énergie des particules émises 112
4.2.3. Résonances
4.3. Réactions de fission 114
4.3.1. Oscillations collectives du noyau 114
4.3.2. Fission naturelle 116
4.3.3. Fission induite par les neutrons 116
4.3.4. Réacteurs nucléaires 117
4.4. Réactions de fusion 119

III. MÉCANIQUE DES SYSTÈMES DE *N* PARTICULES

1. *Introduction* 121

2. *Etat d'équilibre et fluctuations* 123
2.1. Répartition aléatoire de particules dans une boîte 123
2.2. Notion d'état macroscopique 126
2.3. Evolution irréversible d'un système macroscopique 129
2.4. Valeurs moyennes 132
2.4.1. Moyenne temporelle 132
2.4.2. Moyenne sur un ensemble 134

3. *Théorie cinétique des gaz* 135
3.1. Le gaz parfait 135
3.2. Energie d'un gaz parfait 138
3.2.1. Energie totale et énergie moyenne 138
3.2.2. Théorème de l'équipartition de l'énergie 139
3.2.3. Définition de la température cinétique 141
3.3. Pression d'un gaz parfait 142
3.3.1. Choc d'une molécule sur une paroi 142
3.3.2. Chocs d'un jet monocinétique de particules 143
3.3.3. Chocs avec une distribution isotope des vitesses . . 144
3.4. Equation d'état 146
3.4.1. Equation d'état d'un gaz parfait 146
3.4.2. Mélange de gaz parfaits 147
3.4.3. Gaz réels 148
3.5. Effet de la gravité sur un gaz 150

IV. ÉCHANGES D'ÉNERGIE

1. *Température absolue* 153
1.1. Mélange de gaz parfaits hors d'équilibre 153
1.2. Définition de la température absolue 156
1.3. Echelles de température 157
1.3.1. Echelle de température Kelvin 157
1.3.2. Echelle de température Celsius 158
1.3.3. Echelle internationale 158
1.3.4. Thermomètres courants 159

2. *Quantité de chaleur* 160
2.1. Définition de la quantité de chaleur 160
2.2. Unité de quantité de chaleur 161
2.3. Chaleur spécifique 163
2.3.1. Principe des mesures calorimétriques 163
2.3.2. Chaleur spécifique des solides 164
2.3.3. Chaleur spécifique des gaz 166
2.4. Chaleur latente de changement de phase 167

3. *Premier principe de la thermodynamique* 169
3.1. Travail 169
3.2. Equivalence du travail et de la chaleur 173
3.3. Energie interne 175
3.4. Exemple d'application du premier principe: détente de Joule-Kelvin 177
3.5. Chaleur spécifique des gaz 178
3.5.1. Chaleurs spécifiques à volume et à pression constants . 178
3.5.2. Transformation adiabatique réversible 179

4. *Second principe de la thermodynamique* 182
4.1. Echanges d'énergie réversibles et irréversibles 182
4.2. Principe de Carnot 185
4.3. Rendement du cycle ditherme 186
4.3.1. Définition du rendement 186
4.3.2. Theorème de Carnot 188
4.3.3. Rendement maximum de Carnot 190
4.3.4. Exemple d'application: réfrigérateur 192
4.4. Entropie 193
4.4.1. Généralisation du second principe à un nombre quelconque de sources 193
4.4.2. Définition classique de l'entropie 196
4.4.3. Entropie d'un gaz parfait 197
4.5. Effet de l'irréversibilité 198
4.6. Potentiel thermodynamique 200

5. *Changements de phase* 201
5.1. Diagrammes d'équilibre 201
5.2. Chaleur latente de changement de phase 204
5.3. Relation de Clapeyron 204

V. THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

1. *Eléments de mécanique statistique* 209
1.1. Distribution la plus probable de N systèmes identiques 209
1.2. Définition statistique de la température 213
1.3. Distribution de Boltzmann 217
1.4. Travail et chaleur 220
1.5. Définition statistique de l'entropie 222
2. *Approximation classique de la mécanique statistique* 225
2.1. Nature de l'approximation 225
2.2. Conditions de validité de l'approximation classique 228
2.3. Distribution de Maxwell pour un gaz parfait 231
2.4. Théorème de l'équipartition de l'énergie 233
2.5. Chaleur spécifique des solides 235
2.6. Chaleur spécifique des gaz polyatomiques 238

ANNEXES MATHÉMATIQUES

1. Analyse combinatoire 241
2. Formule de Stirling 243
3. Distribution de Gauss 246
4. Intégrales définies 249
5. Méthode des multiplicateurs de Lagrange . 250

TABLE DES CONSTANTES 253

INDEX 255

PRÉFACE

Cet ouvrage fait partie d'une série de quatre manuels constituant un Cours de Physique complet pour le premier cycle de l'Enseignement supérieur, sections Mathématiques-Physique (MP) ou Physique-Chimie (PC). On traite ici une moitié des sujets prévus au programme de la seconde année MP-PC, à savoir: introduction à la mécanique quantique, notions sur la structure des atomes et des noyaux, thermodynamique.

Un tel manuel devrait, si cela était possible, atteindre deux objectifs divergents. D'un côté, les étudiants qui ont choisi la Physique comme sujet principal attendent un exposé cohérent, élémentaire sans doute, mais complet qui leur servira de base pour des études plus approfondies. D'un autre côté, cette fin du premier cycle est, pour les autres étudiants qui se destinent aux Mathématiques ou à la Chimie, la dernière occasion d'acquérir une vue aussi vaste que possible d'une discipline qu'ils vont abandonner. C'est dans ce but que l'auteur a tenté de présenter les aspects les plus variés de l'immense domaine des sciences physiques qui est désigné par les deux mots «quantique» et «statistique». Ces passages de l'ouvrage doivent donc être pris comme des informations de culture générale plutôt que des exposés didactiques. Ils sont généralement signalés par une typographie spéciale plus petite.

La première partie de l'ouvrage a pour but d'introduire la notion de quantification, en particulier la quantification des niveaux d'énergie caractéristiques des états d'un objet physique. On a choisi d'aborder le problème par le biais de la mécanique ondulatoire découlant de l'hypothèse de L. de Broglie. L'ouvrage commence par une description des phénomènes

expérimentaux qui ont conduit historiquement à réviser la mécanique newtonienne et la notion classique de champ électromagnétique continu: effet photoélectrique, effet Compton, diffraction des électrons par les cristaux. L'hypothèse ondulatoire de de Broglie fondée sur ces observations et le principe de correspondance de la mécanique ondulatoire avec la mécanique classique dans le cas d'un «paquet d'ondes» localisé conduisent à l'équation de Schrödinger. On exploite enfin cette équation dans quelques cas simples (barrière et puits de potentiel carrés) pour dégager la conséquence essentielle de la mécanique ondulatoire des particules matérielles: la quantification des grandeurs physiques.

La seconde partie, largement descriptive, est consacrée essentiellement à une présentation des conséquences de la quantification: hypothèse de la structure nucléaire de l'atome suivant Rutherford et Bohr, quantification du moment cinétique et du spin des électrons, transitions optiques et spectres de raies des atomes, réactions nucléaires et modèle des couches de la matière nucléaire, distribution systématique des nuclides stables.

Le reste de l'ouvrage est consacré à la Thermodynamique. De très intéressants efforts ont été faits en France et à l'étranger, principalement aux Etats-Unis, pour renouveler la présentation classique des propriétés macroscopiques de la matière (voir par exemple Berkeley Physics Course, vol. 4, «Statistical Mechanics» par Reif). L'introduction suivant une présentation purement statistique adoptée par nos collègues américains est certes élégante et fondamentalement correcte, mais elle présente un caractère fort abstrait de sorte que la liaison est pénible, en fin de compte, entre les entités statistiques et les grandeurs thermodynamiques pratiques: température, chaleur, travail, pression, etc... Il est donc apparu à l'auteur préférable de couper la difficulté en deux échelons: montrer d'abord la signification statistique des grandeurs thermodynamiques dans le cas particulier simple du gaz parfait, en développer toutes les conséquences suivant un exposé classique puis revenir tout à fait à la fin de l'ouvrage, à une présentation véritablement statistique dérivant naturellement de la notion d'état discret quantifié. On aura donc un exposé en trois parties:

- premièrement, notions de calcul des probabilités, notion d'état thermodynamique d'un système macroscopique et théorie cinétique du gaz parfait,
- deuxièmement, étude de l'interaction des systèmes macroscopiques, échanges de travail et de chaleur, introduction sur la base de la vraisemblance expérimentale, du premier et du second principes de la Thermodynamique,

– enfin, introduction à la mécanique statistique par la méthode de l'état le plus probable.

Ce manuel est basé sur le cours enseigné dans les différentes sections MP-PC de l'Université de Paris. L'auteur remercie sincèrement les collègues qui ont contribué à l'élaboration de ce cours et particulièrement le professeur J. Yvon et le professeur P. Nozières dont les critiques et les suggestions ont considérablement aidé la rédaction de cet ouvrage.

Pierre MOREL

Introduction à la mécanique quantique I

1. Perspective historique

A la fin du XIX^{e} siècle, les connaissances physiques ont atteint un degré de cohérence et d'unité particulièrement satisfaisant pour l'esprit. On distingue dans l'univers deux catégories d'objets physiques, la *matière* et le *rayonnement*.

La matière est faite de particules assimilables à des points matériels doués d'une masse, auxquels s'appliquent les lois de la mécanique de Newton: l'état de chaque particule est exactement défini à tout instant par sa position et sa vitesse soit six variables dynamiques. D'abord appliquée avec succès à la mécanique des corps célestes et des solides de dimension macroscopique, la mécanique classique des particules a permis aussi de construire une *théorie corpusculaire de la matière* comme le démontre le succès de la théorie cinétique des gaz. Faute de pouvoir vérifier directement l'hypothèse atomique proposée par les chimistes, on peut la justifier indirectement en démontrant que les propriétés macroscopiques de la matière et en particulier de la matière gazeuse, découlent des lois du mouvement des molécules qui la compose.

Le rayonnement est constitué par les ondes électromagnétiques ou vibrations de champs électriques et magnétiques qui se propagent conformément aux lois de l'électro-magnétisme comme le démontre Maxwell en 1855. Tous les phénomènes lumineux connus à l'époque incluant l'optique géométrique aussi bien que les phénomènes de diffraction et d'interférence montrés par Fresnel, sont parfaitement interprétés par cette *théorie ondulatoire du rayonnement*. La découverte des ondes radioélectriques (Hertz) confirme même d'une façon spectaculaire cette brillante synthèse de l'optique et de l'électricité.

Ces éclatants succès expérimentaux et le bel ordonnancement de ces deux théories complémentaires avait induit dans la communauté scientifique et surtout dans le public «éclairé», un extraordinaire sentiment de satisfaction intellectuelle, manifesté par un rationalisme triomphant. Tel physicien n'avait-il pas refusé de prendre de nouveaux élèves pour la raison qu'il

n'y avait « plus rien à découvrir » ! On avait l'impression que les sciences et singulièrement les sciences physiques et mécaniques atteignaient les confins de l'inconnu et que seuls demeuraient quelques problèmes mineurs qu'un bref effort allait résoudre. Tel était le climat intellectuel à l'aube du plus profond bouleversement de la pensée scientifique, d'un immense progrès de notre contrôle des forces naturelles. Rien d'étonnant donc dans la résistance opiniâtre qui fut opposée aux novateurs, aux briseurs de mythes qui fondèrent les bases de la Physique Moderne.

C'est qu'en effet plusieurs indices inquiétants n'avaient pas échappés à quelques exprits pénétrants. En 1905, Einstein propose une interprétation radicalement différente de l'expérience négative de Michelson et Morley: c'est la *mécanique relativiste* où les événements se déroulent suivant un temps propre et non pas universel. En 1900, Planck analyse le paradoxe résultant de l'application de la thermodynamique classique au rayonnement émis par les objets chauds et propose de le résoudre en admettant que le transport d'énergie lumineuse n'est pas continu comme dans la propagation d'une onde mais s'opère par incréments finis ou *quanta* indivisibles:

$$E = h\nu$$

où ν est la fréquence de la vibration électro-magnétique et h une constante universelle (constante de Planck). Cette hypothèse audacieuse permet à Einstein de donner l'interprétation définitive de l'effet photo-électrique en 1905, fournissant ainsi une preuve directe du caractère quantique de l'énergie du rayonnement. Le double caractère à la fois ondulatoire (diffraction, interférences) et corpusculaire (effet photo-électrique) est donc établi. Par analogie, L. de Broglie suggère en 1924 que les particules de matière et singulièrement les électrons pourraient également présenter un aspect ondulatoire et propose une « mécanique ondulatoire » basée sur la relation:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

entre la quantité de mouvement p de la particule et la longueur λ de l'onde qui lui est associée. Schrödinger, Born, Heisenberg, Dirac donnent sa forme finale à cette nouvelle *mécanique quantique* de la matière qui associe les aspects corpusculaire et ondulatoire et explique la quantification de l'énergie des atomes.
C'est ce cheminement que nous allons essayer de reproduire ici, pour arriver au résultat fondamental de la théorie quantique des systèmes matériels microscopiques: l'existence de niveaux d'énergie discrets correspondant à l'état de base (le plus bas) et aux états excités du système.

2. Caractère corpusculaire du rayonnement

2.1.1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'effet photo-électrique est découvert par Hertz en 1887 au cours d'expériences de réception des ondes électromagnétiques produites par une décharge oscillante à travers une étincelle. Dix années plus tard, la découverte de l'électron donne la clef du phénomène: la lumière tombant sur une plaque métallique convenable, plongée dans le vide, arrache des électrons et produit ainsi un courant de charges électriques négatives.
Lénard (1900) démontre la nature électronique du courant photo-électrique avec le dispositif représenté par la fig. 1. Une photocathode C reçoit le rayonnement visible et ultra-violet émis par une source S (en fait une étincelle). Lorsque la tension de cathode V_c est négative par rapport à celle de l'anode A ($V = 0$), les particules émises par la photocathode sont accélérées vers A; certaines d'entre elles traversent le canal central de l'anode. Si on établit un champ magnétique uniforme dans l'espace au-delà de l'anode, les particules sont déviées vers la plaque latérale P. reliée à un électromètre permettant de détecter l'arrivée de charges électriques. Lénard trouve que ces particules sont chargées négativement et en mesurant leur déviation dans un champ magnétique connu, détermine le rapport e/m qui est sensiblement celui des *électrons* découverts par Thomson.

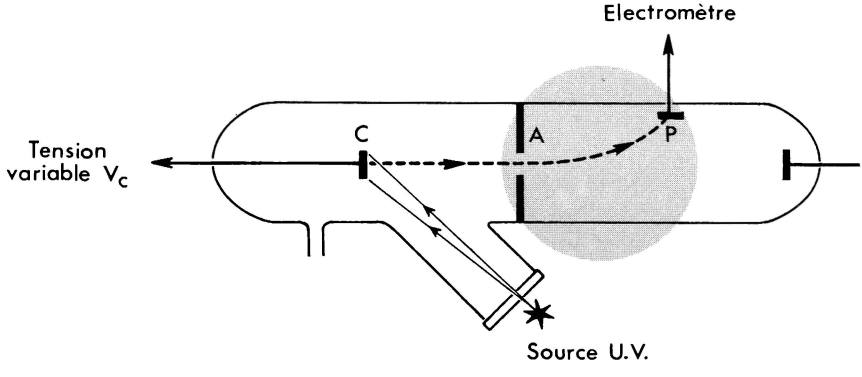


FIGURE 1

Appareil de Lenard pour étudier l'émission photoélectrique d'une cathode C éclairée par un source lumineuse.

Le courant photo-électrique dépend de la différence de potentiel V_c entre la cathode et l'anode. Lorsque V_c est négatif, et augmente en valeur absolue,

l'intensité atteint rapidement un palier ou intensité de saturation (fig. 2). En revanche, le courant décroît lorsque V_c est positif, c'est-à-dire lorsque les électrons doivent surmonter un potentiel retardateur V_c. Le courant disparaît complètement, lorsque ce potentiel retardateur dépasse une valeur V_0 bien déterminée pour une lumière monochromatique donnée.

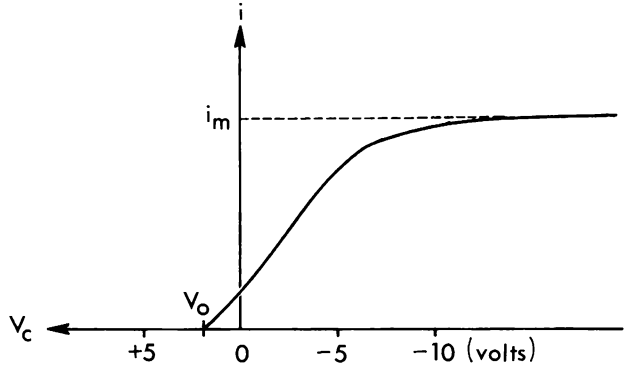


FIGURE 2

Variation du courant photoélectrique en fonction du potentiel retardateur.

Ceci signifie que l'énergie cinétique des photoélectrons émis par la cathode est distribuée entre 0 et une valeur maximum eV_0 qui dépend de la composition de la surface émettrice et de la lumière excitatrice. La courbe courant-tension (fig. 2) correspond donc à la croissance de la proportion des photoélectrons collectés par l'anode; lorsque cette proportion atteint 1, le courant se sature. Le courant de saturation i_m est d'ailleurs rigoureusement proportionnel à l'intensité du rayonnement excitateur: le nombre total de photoélectrons émis est proportionnel à l'énergie du rayonnement reçu par la cathode.

D'autre part, le potentiel retardateur limite V_0 est absolument indépendant de l'intensité lumineuse pour une longueur d'ordre donnée: quel que soit le flux d'énergie d'un rayonnement monochromatique, *aucun* photoélectron n'a une énergie cinétique supérieure à eV_0. Cette valeur limite dépend par contre de la longueur d'onde du rayonnement comme le montre la figure 3. Les mesures expérimentales extrêmement précises de Millikan (1916) vérifient quantitativement la relation proposée d'abord par Einstein sur des bases théoriques (1905):

$$\frac{1}{2} m v_{max}^2 = h(\nu - \nu_0) \tag{1}$$

entre l'énergie cinétique maximum des photoélectrons arrachés par une lumière monochromatique et la fréquence ν de ce rayonnement.

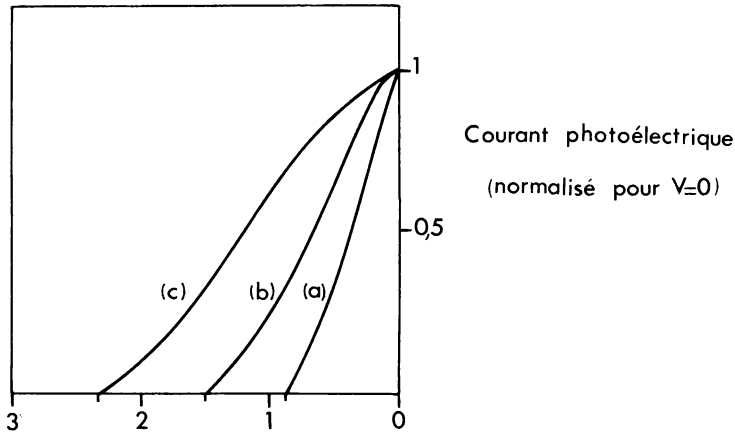


FIGURE 3

Variation du potentiel retardateur maximum avec la longueur d'onde du rayonnement pour une photocathode d'aluminium:

(a)	λ = **3130 Å**	V_o = **0,90 volt**
(b)	λ = **2540 Å**	V_o = **1,50 volt**
(c)	λ = **2000 Å**	V_o = **2,30 volt**

En d'autres termes, les courbes représentatives du potentiel retardateur maximum V_0 en fonction de la fréquence du rayonnement sont des droites dont la pente est une *constante universelle.* L'abscisse à l'origine ν_0 dépend par contre de la nature de la photocathode (fig. 4).

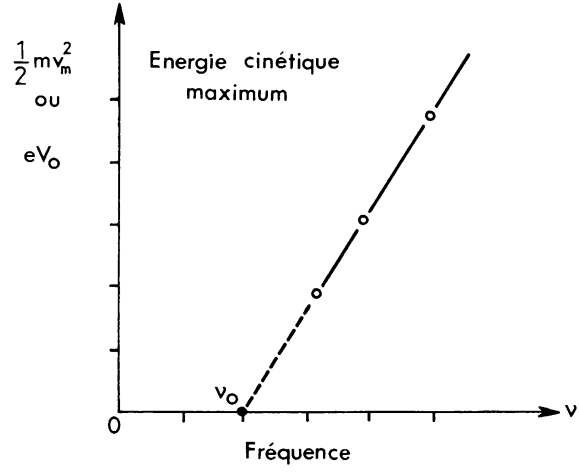


FIGURE 4

Variation de l'énergie cinétique maximum des photoélectrons émis par une cathode d'Aluminium, en fonction de la fréquence du rayonnement.

2.1.2. THÉORIE QUANTIQUE D'EINSTEIN

Cet ensemble de faits expérimentaux est absolument irréductible à une interprétation basée sur la théorie classique des ondes électromagnétiques. Les électrons susceptibles d'être arrachés d'une plaque métallique appartiennent à la catégorie des *électrons de conduction* ou électrons libres qui forment une sorte de gaz dont le volume est limité par les dimensions de l'échantillon métallique. L'échantillon se présente, du point de vue d'un électron, comme un *puits de potentiel* dont il ne peut sortir qu'à la condition d'acquérir un supplément d'énergie ou *travail d'extraction W* (fig. 5).

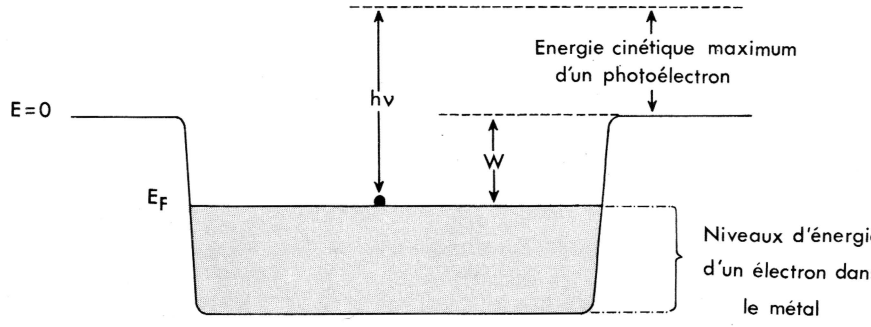


FIGURE 5

Diagramme d'énergie des électrons de conduction dans un solide. L'énergie E_F est le niveau de Fermi; W est le travail d'extraction du puits de potentiel.

Selon la théorie des ondes de Maxwell, le rayonnement électromagnétique transporte un flux d'énergie proportionnel au carré de l'amplitude des oscillations électriques et magnétiques. On imagine que le champ électromagnétique pénétrant dans le gaz d'électrons, produit une agitation et éventuellement, une évaporation des électrons hors du puits de potentiel. Mais, dans ce cas, l'énergie cinétique maximum des photo-électrons serait une fonction croissante de l'intensité du rayonnement: nous avons vu qu'il n'en est rien. En outre, le processus d'accélération des électrons par le champ électromagnétique devrait être progressif donc entraîner un certain délai. Des expériences spécialement conçues pour mesurer ce délai entre le début de l'illumination et le commencement de l'émission photoélectrique, ont toutes été négatives: le retard ne peut dépasser 3×10^{-9} seconde même lorsque le flux lumineux est très peu intense. Il faut donc conclure que l'énergie du rayonnement lumineux est absorbé par les électrons du métal par quantités finies ou *quanta* comme l'avait imaginé Planck. Le quantum d'énergie lumineuse dépend de la fréquence ν du rayonnement et vaut

$$E = h\nu \tag{2}$$

où h est la constante universelle de Planck:

$$h = 6{,}625 \times 10^{-34} \text{ Joule·seconde}$$

Sur cette base, l'effet photo-électrique est aisément compréhensible. Si l'énergie du quantum individuel d'un rayonnement monochromatique de fréquence v est inférieur au travail d'extraction W, aucun électron ne peut sortir du puits de potentiel et ceci, quelle que soit l'intensité du rayonnement c'est-à-dire le nombre de quanta pénétrant dans le métal (la probabilité qu'un électron absorbe simultanément deux quanta hv est absolument négligeable). Par contre, si l'énergie hv est égale ou supérieure au travail d'extraction, les électrons peuvent échapper au puits de potentiel et sortir du métal. L'énergie cinétique maximum de ces photoélectrons est le quantum d'énergie hv diminué du travail d'extraction W conformément à la loi (1) ou encore:

$$\frac{1}{2} m v_{max}^2 = hv - W$$

Enfin, le nombre total de photoélectrons émis par unités de temps est évidemment proportionnel au nombre de quanta reçu c'est-à-dire au flux d'énergie du rayonnement excitateur.
Cette interprétation de l'effet photo-électrique retourne donc à l'ancienne théorie corpusculaire de la lumière qui serait ainsi constituée par un flux de quanta d'énergie ou *photons* indivisibles, chacun pouvant dans des circonstances convenables, être absorbé en bloc par un électron. Toutefois, l'énergie du photon dépend de la « fréquence » ou de la « longueur d'onde » du rayonnement, grandeurs qui n'ont de sens que dans le cadre d'une théorie ondulatoire.

Le photon 2.2.

Il n'est donc pas si simple de dire que la lumière a une structure corpusculaire et de fait, seule la théorie quantique du champ électromagnétique permet d'interpréter à la fois les propriétés ondulatoires (en particulier, interférences) et les propriétés corpusculaires de ce rayonnement. Cette théorie sort très largement du cadre de ce cours mais nous pouvons en retenir la conclusion: dans toutes les circonstances où le champ électromagnétique interagit avec la matière, le *transfert d'énergie entre le champ et la matière est quantifié*. Tout se passe alors *comme si* le rayonnement était constitué de grains indivisibles ou quanta d'énergie appelés *photons*.
Toutefois, dans d'autres circonstances telles que le phénomène d'interférence, la propagation de l'énergie (sans absorption ni émission) est purement ondulatoire comme celle d'un *champ électromagnétique continu*. La théorie classique de Maxwell montre que le flux d'énergie est propor-

tionnel au carré de l'amplitude de l'onde électromagnétique. Comme les photons ont tous la même énergie (pour un rayonnement monochromatique), le nombre de photons détectés en un lieu donné est proportionnel au carré de l'amplitude de l'onde en ce lieu. En d'autres termes, le carré de l'amplitude de l'onde peut aussi être interprété comme la probabilité de détecter un photon en un lieu et dans un intervalle de temps donné. L'énergie du photon est donné par la relation de Planck (2) ou toute relation équivalente. On préférera souvent utiliser la pulsation ω de l'onde électromagnétique et introduire la nouvelle constante $\hbar = h/2\pi$:

$$E = \hbar\omega \tag{3}$$

A l'onde électromagnétique de pulsation ω est associée le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ lié à ω par les équations de propagation Maxwell:

$$c = \frac{\omega}{k} \tag{4}$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide. Les équations de Maxwell étant invariantes par les transformations de Lorentz, l'énergie E et la quantité de mouvement $\mathbf{p}$ du photon doivent également former un invariant relativiste et par suite, satisfaire une relation où intervient la vitesse de la particule. Dans le cas général d'une particule de masse m_0 (au repos), animée d'un mouvement de vitesse $\mathbf{u}$, on a vu que la Dynamique Relativiste permet d'exprimer l'énergie et la quantité de mouvement sous la forme:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \frac{m_0\mathbf{u}}{\sqrt{1-u^2/c^2}} \\ E &= \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-u^2/c^2}} \end{aligned} \tag{5}$$

Les quantités E et $\mathbf{p}$ sont liées par l'équation:

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{u}}{c^2}E \tag{6}$$

indépendante de la masse m_0, qui constitue donc une relation dynamique fondamentale applicable à toutes les particules et en particulier au photon. L'énergie du rayonnement électromagnétique se propage dans le vide à la vitesse c; il en est de même pour le photon. Comme l'énergie E du photon est finie, on voit aisément d'après (5) que sa masse au repos m_0 doit être nulle. Mais la relation (6) subsiste néanmoins et s'écrit dans ce cas (en remplaçant u par c):

$$E = cp$$

Utilisant (3) et (4), nous trouvons donc:

$$p = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar k$$

Et nous retiendrons finalement:

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{p} &= \hbar\mathbf{k} \\ E &= \hbar\omega \end{aligned}} \qquad (7)$$

La constante $\hbar$ valant:

$$\hbar = 1{,}054 \times 10^{-34} \text{ Joule·seconde}$$

Ordre de grandeur

L'énergie d'un photon varie énormément d'une extrémité à l'autre du spectre. Pour la lumière visible par exemple:

$$\lambda = 5 \times 10^{-7} \text{ m} = 5000 \text{ Å}$$

$$E = \frac{2\pi c\hbar}{\lambda} = 4 \times 10^{-19} \text{ Joule} = 2{,}5 \text{ eV}$$

On utilisera souvent cette relation sous la forme pratique:

$$E(\text{eV}) = \frac{12\,398}{\lambda(\text{Å})}$$

Effet compton 2.3.

Nous allons appliquer ces concepts à la diffusion du rayonnement électromagnétique de courte longueur d'onde (rayon X) par la matière. Un faisceau parallèle de rayons X défini par le vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$, et la pulsation ω_1, pénétrant dans une cible, est diffusé dans toutes les directions $\mathbf{k}_2$ (fig. 6). On mesure l'angle de diffusion θ et les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 des rayonnements incident et diffusé.

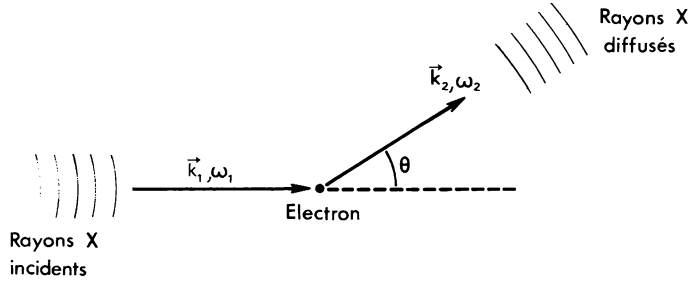


FIGURE 6

Diffusion d'une onde plane $\mathbf{k}_1$, ω_1 par un électron.

Selon la théorie classique, développée par Rayleigh pour le phénomène analogue de la diffusion de la lumière par les atomes de l'atmosphère, la diffusion est due à l'interaction du champ électromagnétique avec les électrons faiblement liés présents dans la matière. Le champ de l'onde incidente excite des oscillations forcées des électrons à la même fréquence que le signal incident. Ces électrons oscillants rayonnent à leur tour dans tout l'espace une onde diffusée de même fréquence. Selon la théorie électromagnétique classique, la longueur d'onde λ_2 du rayonnement diffusé est donc égale à la longueur d'onde λ_1 du rayonnement incident.
Or, l'expérience réalisée avec des rayons X donne un résultat tout différent: la longueur d'onde du rayonnement diffusé est plus grande que celle des rayons X incidents et l'écart $(\lambda_2 - \lambda_1)$ est proportionnel à $\sin^2 \theta/2$. Cette diffusion «anormale», c'est-à-dire non classique, constitue l'effet Compton.

Remarque: Le raisonnement classique de Rayleigh n'est rigoureusement correct que lorsque l'électron oscille autour d'une position moyenne fixe. En réalité, l'électron est soumis à la pression de rayonnement de l'onde incidente et régulièrement accéléré dans la direction de $\mathbf{k}_1$. Ce mouvement de recul produit un effet Doppler qui se traduit effectivement par un «rougissement» du rayonnement diffusé. Mais la théorie de Rayleigh sans effet Doppler serait néanmoins valide dans la limite des faibles intensités, c'est-à-dire lorsque la pression de radiation est très petite. Or, il est parfaitement possible d'observer l'effet Compton dans des circonstances où la pression de radiation classique de l'onde incidente est tout à fait négligeable.

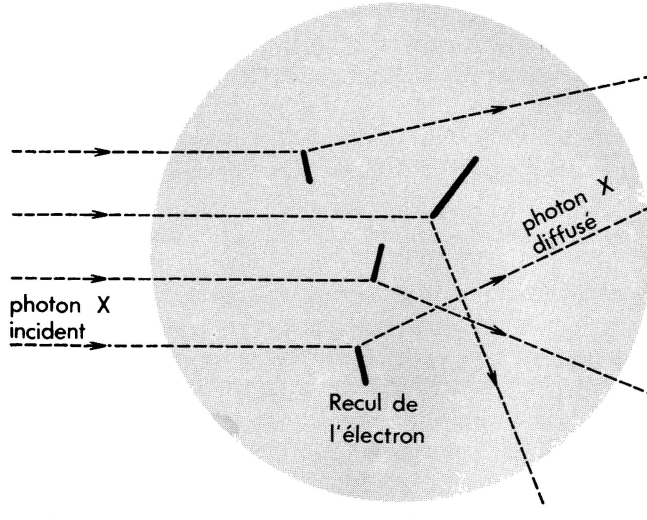


FIGURE 7

Recul des électrons observé dans une chambre de Wilson. Les trajectoires des photons X sont invisibles.

En outre, on peut observer le recul des électrons exposés au rayonnement X en se plaçant dans une chambre de Wilson où la trajectoire d'une particule chargée est rendue visible par une traînée de gouttelettes condensées à partir de vapeur d'eau sursaturée. L'interprétation des traces ainsi laissées par le recul des électrons exclut l'hypothèse d'une accélération progressive de tous les électrons: on voit au contraire des traces exactement semblables à celles qui résulteraient du bombardement par un faisceau de particules matérielles neutres donc invisibles (fig. 7).

Il s'agit effectivement, non pas de l'interaction d'un champ électromagnétique continu avec un système matériel (électrons dans un atome) mais bien de la collision élastique d'un photon ponctuel avec un électron. Avant la collision, l'électron est au repos et le photon incident à une quantité de mouvement $\hbar\mathbf{k}_1$. Après la collision, l'électron a une vitesse de recul $\mathbf{v}$ tandis que le photon a une quantité de mouvement $\hbar\mathbf{k}_2$. Les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie relativistes permettent d'écrire:

$$\hbar\mathbf{k}_1 = \hbar\mathbf{k}_2 + \frac{m_0\mathbf{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \tag{8a}$$

$$\hbar\omega_1 + m_0c^2 = \hbar\omega_2 + \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \tag{8b}$$

où m_0 est la masse au repos de l'électron. Pour exploiter ce système d'équation, il est pratique de poser:

$$\beta = \frac{v}{c}, \quad \alpha = \frac{m_0c}{\hbar}$$

En prenant le carré des modules de la première équation (8a) légèrement réarrangée, il vient:

$$k_1^2 + k_2^2 - 2k_1k_2\cos\theta = \frac{\alpha^2\beta^2}{1-\beta^2} \tag{8c}$$

Tandis que (8b) donne d'autre part, avec l'aide de (4):

$$k_1 - k_2 + \alpha = \frac{\alpha}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Soit, en élevant les deux membres au carré:

$$(k_1-k_2)^2 + 2\alpha(k_1-k_2) = -\alpha^2 + \frac{\alpha^2}{1-\beta^2} = \frac{\alpha^2\beta^2}{1-\beta^2}$$

En comparant cette dernière expression à (8c) on voit que:

$$k_1 - k_2 = \frac{k_1 k_2}{\alpha}(1-\cos\theta) = \frac{2k_1 k_2}{\alpha}\sin^2\frac{\theta}{2}$$

$$\frac{2\pi}{k_2} - \frac{2\pi}{k_1} = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{4\pi}{\alpha}\sin^2\frac{\theta}{2}$$

Nous obtenons le résultat attendu, conforme aux données expérimentales:

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{m_0 c}\sin^2\frac{\theta}{2}$$

Ordre de grandeur:

La longueur constance $h/m_0 c$ joue un certain rôle dans la théorie quantique de l'électron; on la désigne par le nom de longueur d'onde de Compton de l'électron et on trouve:

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} = 0{,}0242\ \text{Å}$$

Cette longueur est très petite, aussi l'effet Compton n'est-il sensible que pour des rayonnements de longueur d'onde très courte (rayons X ou γ). Lorsque le rayonnement incident n'est pas trop «dur» ($\lambda \gg \lambda_c$), on peut utiliser l'approximation classique de la seconde équation (8) pour trouver la valeur approchée de la vitesse de recul de l'électron:

$$\frac{1}{2}m_0 v^2 \simeq \hbar c(k_1 - k_2)$$

Avec:

$$k_1 - k_2 = \frac{\hbar k_1 k_2}{m_0 c}(1-\cos\theta) \ll k_1$$

On a donc en première approximation $\hbar k_1 \simeq \hbar k_2$ et:

$$\frac{1}{2}m_0 v^2 \simeq \frac{2(\hbar k_1)^2}{m_0}\sin^2\frac{\theta}{2}$$

$$m_0 v \simeq 2\hbar k_1 \sin\frac{\theta}{2}$$

Le recul est d'autant plus fort que l'angle de diffusion θ est grand.

3. Caractère ondulatoire de la matière

Diffraction des particules matérielles 3.1.

Nous avons vu que la réalité expérimentale force l'abandon de la théorie purement ondulatoire du rayonnement électromagnétique. Revenons pour un moment au phénomène de diffraction et d'interférence des ondes lumineuses et essayons d'en donner une interprétation compatible avec la quantification de l'énergie du rayonnement.

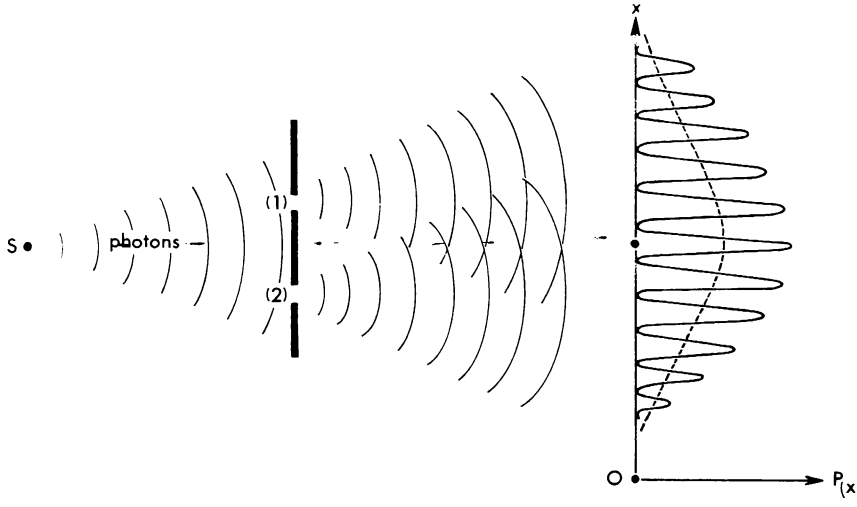


FIGURE 8

Diffraction du rayonnement électromagnétique par des trous d'Young. En pointillé, l'intensité P_1 (x) ou P_2 (x) du flux diffracté par un trou. En trait plein, le flux P_{12} (x) diffracté par deux trous.

Considérons donc une source S émettant un rayonnement électromagnétique en direction d'un diaphragme percé de deux trous (1) et (2) (fig. 8). Le processus d'émission lumineuse est quantifié et le rayonnement consiste en fait en un flux de quanta d'énergie ou photons. Si le trou (1) seul est ouvert, on observe une tache de diffraction sur un écran Ox placé devant le diaphragme. D'une façon plus précise, un détecteur déplacé dans le plan du diaphragme enregistre un flux de photons variant suivant la distribution $P_1(x)$ proportionnelle au carré du module de l'onde diffractée par le trou (1):

$$P_1(x) = |A_1(x)|^2$$

De même, si le trou (1) est fermé et le trou (2) ouvert, le détecteur enregistre

une distribution semblable, proportionnelle au carré du module de l'onde diffractée par le trou (2):

$$P_2(x) = | A_2(x) |^2$$

Mais si les deux trous sont ouverts simultanément, on observe que le rayonnement se propage d'une manière tout-à-fait différente donnant lieu à l'apparition de franges alternativement lumineuses et obscures. Dans ces conditions, le détecteur enregistre une distribution du flux de photons qui est encore le carré du module de l'amplitude (complexe) du champ électromagnétique résultant de la superposition des ondes $A_1(x)$ et $A_2(x)$ c'est-à-dire:

$$P_{12}(x) = | A_1(x) + A_2(x) |^2 \neq P_1(x) + P_2(x) \qquad (9)$$

Ce phénomène est la preuve de la nature ondulatoire du rayonnement électro-magnétique. Le transport de l'énergie lumineuse entre la source S et le détecteur D emprunte le véhicule d'un champ électromagnétique continu qui traverse également les deux trous. La différence de phase entre les composantes $A_1(x)$ et $A_2(x)$ du champ est variable à mesure que l'on se déplace suivant l'axe Ox, de sorte que leur résultante s'annule périodiquement. Néanmoins, la détection du rayonnement tombant sur l'écran est de nouveau un processus quantifié: le nombre de photons reçus en un point est proportionnel au carré de l'amplitude du champ électromagnétique résultant (9).

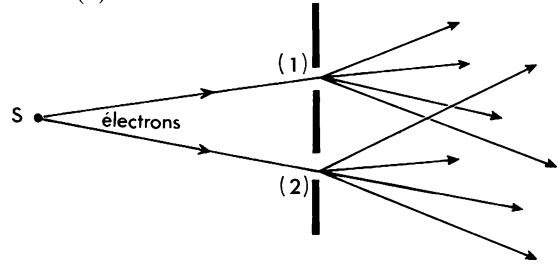


FIGURE 9

Diffraction de particules matérielles par des trous d'Young.

Considérons maintenant une source S émettant un «rayonnement corpusculaire», par exemple une source d'électrons. Un électron est une particule matérielle bien individualisée, douée d'une masse et d'une charge électrique déterminées. On peut envisager de répéter la même expérience avec le même dispositif (fig. 9). La plupart des électrons seront arrêtés par le diaphragme mais certains traverseront cependant l'un ou l'autre trou, en subissant au passage une impulsion latérale plus ou moins grande. On s'attend donc à une certaine dispersion des trajectoires autour d'une direction moyenne correspondant à la trajectoire rectiligne Soit $P_1(x)$

la distribution du flux d'électrons reçu par un détecteur D convenable placé dans le plan Ox lorsque le trou (1) seul est ouvert. Soit également $P_2(x)$ le flux d'électrons lorsque (2) est ouvert. Lorsque les deux trous sont ouverts simultanément, on attend évidemment que les électrons qui sont passés par (1) s'ajoutent à ceux qui sont passés par (2). C'est-à-dire une distribution:

$$P_{12}(x) = P_1(x) + P_2(x) \tag{10}$$

L'expérience est irréalisable sous cette forme très simple mais elle a été faite avec une géométrie un peu différente que nous étudierons plus loin (diffraction des électrons par les cristaux). Le premier résultat expérimental de ce type a été obtenu par Davisson et Germer en 1927 en observant la diffusion d'un faisceau d'électron par un grand cristal de nickel qui servait d'anticathode dans un tube à rayons X. *Le fait expérimental* est que le flux d'électrons diffusé ne suit pas la loi (10) attendue mais bien la loi (9) et forme des *anneaux d'interférence* semblables à ceux que produirait un rayonnement lumineux dans les mêmes circonstances.

Conclusion

Il y a là une contradiction formelle avec la mécanique classique des particules (mécanique de Newton). Comme pour le rayonnement lumineux, l'expérience nous force à attribuer à la matière une double nature corpusculaire ou ondulatoire suivant les circonstances:

- toute tentative d'observer la présence de matière en un point fait apparaître des «morceaux» tous identiques, possédant une masse et une charge électrique bien déterminées, et en général, tous les caractères de *particules* identiques et indivisibles.
- Cependant, le transport de la matière d'un point à un autre emprunte le véhicule d'un champ continu ou «onde» susceptible de produire des phénomènes d'interférence.
- Le flux ou nombre de particules matérielles *observées* en un point par unité de temps est proportionnel au carré de l'amplitude de l'onde.

Relation de L. de Broglie 3.2.

La relation fondamentale de la mécanique ondulatoire a été proposée par L. de Broglie pour des raisons de symétrie formelle entre l'optique et la mécanique des particules. Elle lie une grandeur purement mécanique, la quantité de mouvement p de la particule, à la longueur d'onde λ associée à ce mouvement. Cette relation, proposée avant l'observation cruciale de Davisson et Germer, trouva dans cette expérience une vérification

éclatante: la longueur d'onde mesurée par Davisson et Germer était égale, à quelques pour cent près, à la valeur proposée par L. de Broglie. On admet donc la nécessité de représenter un électron libre, animé d'un mouvement rectiligne et uniforme, par une onde plane:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \tag{11}$$

Par analogie avec le photon et conformément à l'exigence d'invariance relativiste, on doit attribuer à cette particule une énergie E et une quantité de mouvement $\mathbf{p}$:

$$E = \hbar\omega$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

De sorte que la longueur de l'onde (11) est:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{mv}$$

ou encore:

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}} \tag{12}$$

L'énergie E est ici l'énergie cinétique pour laquelle nous adoptons l'expression classique:

$$E = \frac{p^2}{2m} \tag{13}$$

La pulsation ω et le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ ne sont donc pas quelconques mais doivent satisfaire une *relation de dispersion:*

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{14}$$

Remarque: Ces hypothèses ne sont pas entièrement satisfaisantes puisqu'elles mélangent une notion purement relativiste, l'onde (11), avec la relation (13) tirée de la mécanique newtonienne. Nous montrerons que ces hypothèses conduisent à une approximation non relativiste de la mécanique quantique des particules (électron). Une théorie beaucoup plus satisfaisante, invariante par les transformations de Lorentz, a été formulée par P.A.M. Dirac en 1928. Cette nouvelle théorie sur laquelle est fondée la mécanique moderne de l'électron, va beaucoup plus loin dans l'interprétation des propriétés fondamentales de la matière. En particulier, on y démontre l'existence de quatre solutions différentes de l'équation de mouvement de l'électron. Ces solutions se distinguent par la charge $+e$ ou $-e$ de la particule et par une variable nouvelle, le spin, qui peut prendre les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Un électron

ordinaire de charge $-e$ est *l'antiparticule* de l'électron positif de charge $+e$. Ces deux particules peuvent s'annihiler mutuellement, c'est-à-dire disparaître en se transformant en énergie pure (deux photons). Inversement, un photon suffisamment énergique peut disparaître en créant une paire électron positif-électron négatif. Cette théorie complète fait malheureusement appel à un formalisme mathématique difficile ne pouvant pas être évoquée dans le cours.

Ordre de grandeur:

La longueur d'onde de de Broglie d'une particule est en général très petite. Appliquant la relation (12) à des électrons accélérés par une différence de potentiel de 100 volts par exemple on trouve:

$$E = 100 \text{ eV} = 1{,}6 \times 10^{-17} \text{ Joule}$$

$$m = 0{,}91 \times 10^{-30} \text{ kg}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \simeq 1{,}2 \times 10^{-10} \text{ m ou } 1{,}2 \text{ Å}$$

On trouve donc même pour ces électrons peu énergiques une longueur d'onde de l'ordre de celle des rayons X. Pour un proton de même énergie:

$$m_p = 1{,}67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\lambda_p \simeq 3 \times 10^{-12} \text{ m ou } 0{,}03 \text{ Å}$$

Le rayonnement électromagnétique correspondant appartient au domaine des rayons γ.

Vérification expérimentale 3.3.

La longueur d'onde (12) de l'électron est comme nous venons de voir, de l'ordre de grandeur de l'espacement interatomique dans les molécules et les cristaux. C'est pourquoi il est pratiquement impossible d'observer un phénomène d'interférence avec des fentes d'Young. Par contre, on peut utiliser la diffraction par les plans réticulaires d'un cristal comme pour les rayons X de longueur d'onde semblable.
Un cristal est un réseau tridimensionnel d'atomes régulièrement espacés. On aperçoit aisément que les atomes forment dans cet édifice des alignements et des plans *réticulaires* tels que ceux qui apparaissent dans la figure 10. Chaque atome d'un plan réticulaire peut diffuser une fraction d'une onde incidente tombant sur le cristal. Nous allons rechercher les directions dans lesquelles le rayonnement ainsi diffracté par les atomes du cristal est intense. Pour cela, il faut que toutes les ondelettes issues des différents atomes soient en phase.

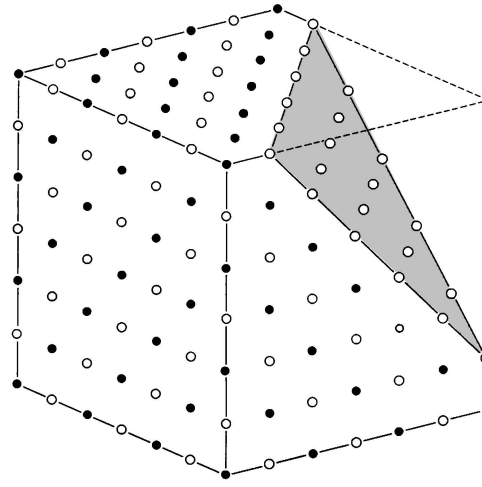


FIGURE 10

Schéma d'un cristal cubique de Cl Na. On a représenté quatre plans réticulaires différents dont l'un (pan coupé) ne contient que des atomes d'une seule sorte.

Examinons d'abord le cas des atomes d'un plan réticulaire (fig. 11): la condition pour que l'onde diffusée par A soit en phase avec celle diffuseé par B est évidemment $\overline{A_1A_2} = \overline{B_1B_2}$.

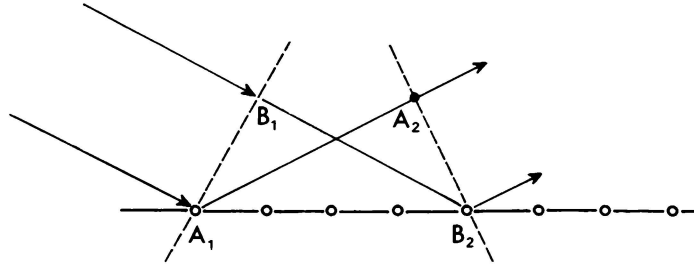


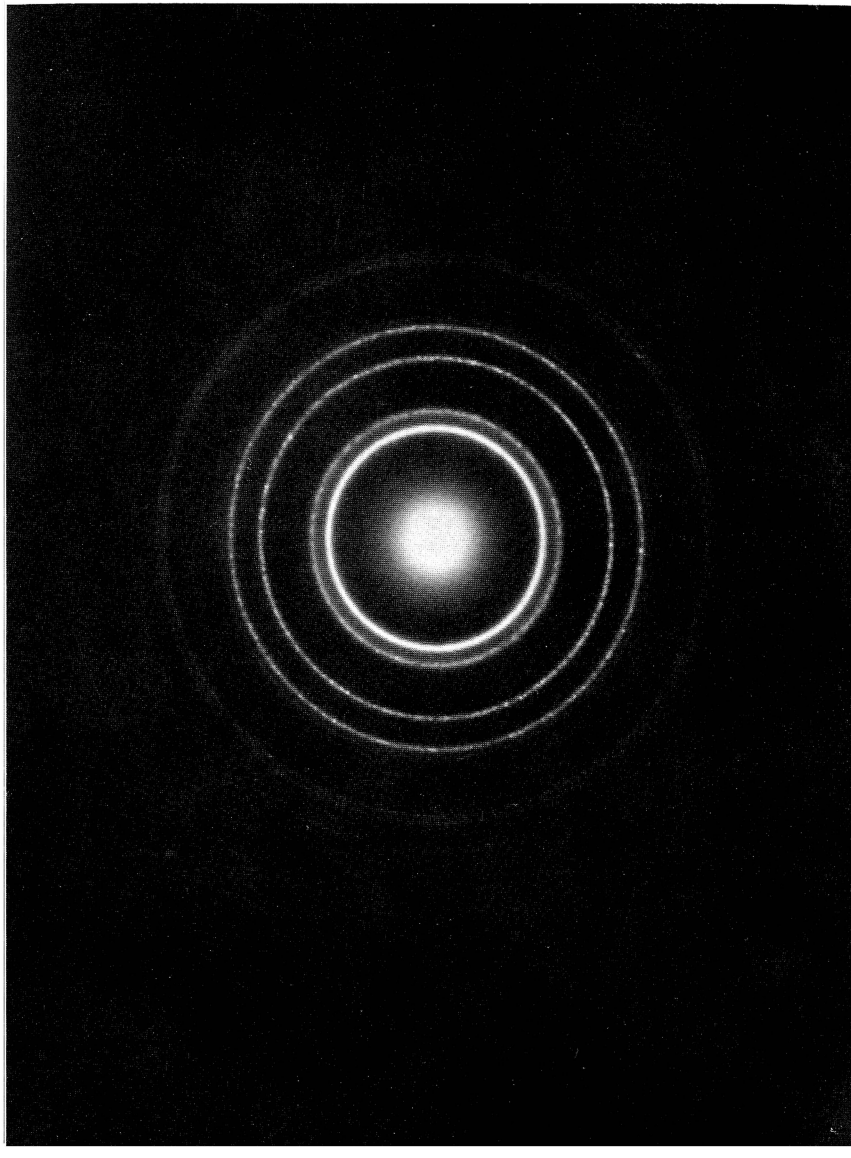
FIGURE 11

Réflexion d'une onde sur un plan réticulaire.

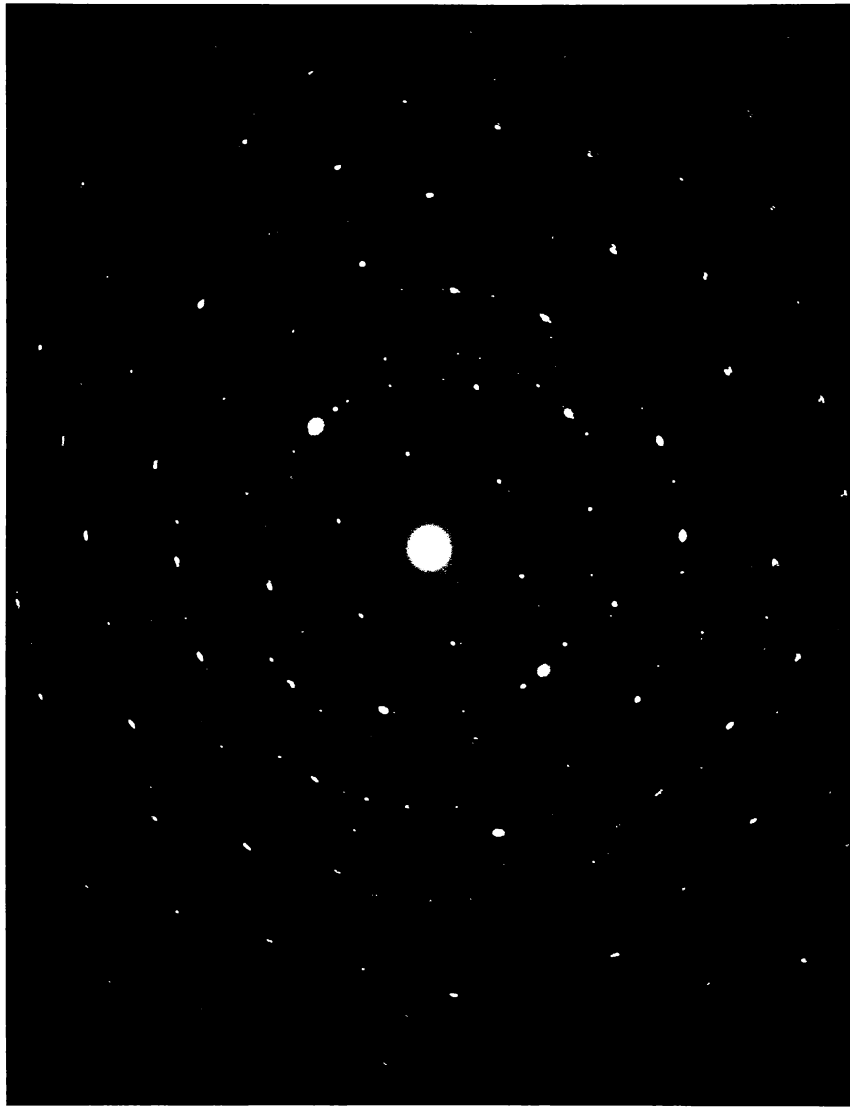
Le rayonnement diffracté est donc intense dans la direction de la réflexion géométrique et dans cette direction seulement. Il faut en outre que l'onde réfléchie par un plan réticulaire s'ajoute en phase à celle réfléchie par le plan réticulaire voisin. D'après l'examen de la figure 12, cette condition est exprimée par la relation de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

entre la longueur d'onde λ, la distance d des deux plans réticulaires et l'angle de diffraction θ. Cette relation purement géométrique s'applique



Diffraction d'électrons sur une poudre cristalline obtenue par les étudiants de la Faculté des sciences de Paris



Photographie de diffraction électronique obtenue sur une couche d'or monocristalline

évidemment aux ondes électromagnétiques (rayons X) comme à l'onde associée à un pinceau d'électrons monocinétiques.

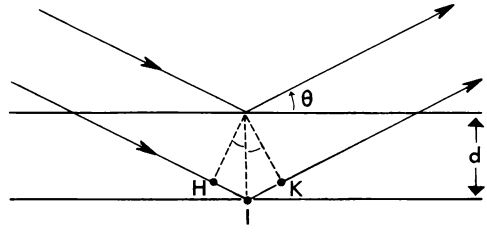


FIGURE 12

Diffraction par des plans réticulaires successifs. Il faut que la différence de marche HIK soit un nombre entier de λ.

Si un faisceau étroit de rayons X ou bien d'électrons monocinétiques tombe sur un échantillon de poudre finement divisée, contenant une multitude de micro-cristaux se présentant dans toutes les directions, on observe un rayonnement diffracté intense dans les directions correspondant aux angles de déviation (fig. 13):

$$\alpha_n = 2 \text{ Arc sin } (n\lambda/2d)$$

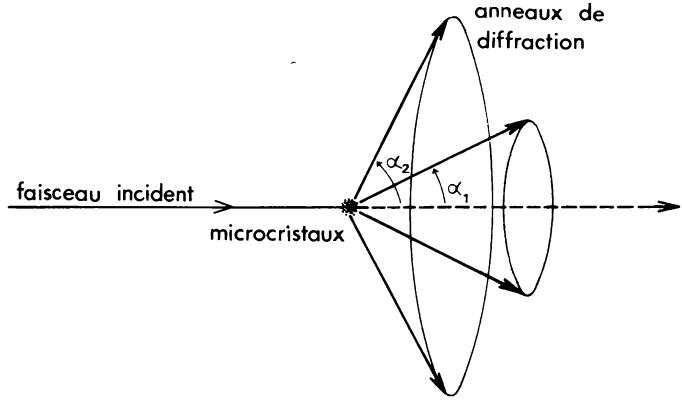


FIGURE 13

Diffraction d'un faisceau étroit par une poudre cristalline.

On voit donc apparaître sur un écran ou une plaque photographique, une série d'anneaux concentriques correspondant à la section des cônes de la figure 13 par un plan perpendiculaire à l'axe. L'écartement de ces anneaux ne dépend que des distances d des différents plans réticulaires et de la longueur d'onde λ du rayonnement. On dispose ainsi d'une méthode tout-à-fait précise pour comparer la longueur de l'onde associée à l'électron à celle de rayons X de fréquence connue. Dès la première expérience de

Davisson et Germer, l'accord quantitatif entre la longueur d'onde mesurée et la valeur théorique de de Broglie s'est révélé excellent (1%).

3.4. Principe d'incertitude de Heisenberg

3.4.1. PAQUETS D'ONDES

Nous avons ainsi été amenés à associer à une particule en mouvement une onde complexe $\Psi(\mathbf{r}, t)$ et à interpréter le carré du module $|\Psi|^2$ comme une probabilité d'observer la particule au voisinage du point $(\mathbf{r}, t)$. Dans le cas de l'onde plane définie par la relation (12), la position de la particule est totalement indéterminée puisque la fonction d'onde Ψ a le même module partout. En spécialisant le problème à une seule dimension, nous dirons donc que l'onde plane:

$$\Psi(x, t) = ae^{i(kx - \omega t)} \tag{15}$$

représente une particule de quantité de mouvement $p = \hbar k$ exactement déterminée mais dont la position est totalement inconnue sur l'axe Ox. Cette description n'est pas exactement celle que nous souhaitons car on voudrait se rapprocher autant que possible de la mécanique classique où sont fixées à la fois, la position et la vitesse ou quantité de mouvement d'une particule à un instant donné. Nous allons voir qu'il est possible de localiser mieux une particule sur l'axe Ox à condition de prendre non pas une seule onde plane (15) mais une combinaison linéaire d'ondes de fréquences voisines ou *paquet d'ondes*. A un instant fixe donné, $t = 0$ par exemple, un tel paquet d'onde prend la forme:

$$\Psi(x, 0) = \int a(k)e^{i[kx - \phi(k)]}dk \tag{16}$$

où k est une variable d'intégration muette et $a(k)$, $\phi(k)$ sont respectivement l'amplitude réelle et la phase des ondes planes qui composent le paquet d'onde.

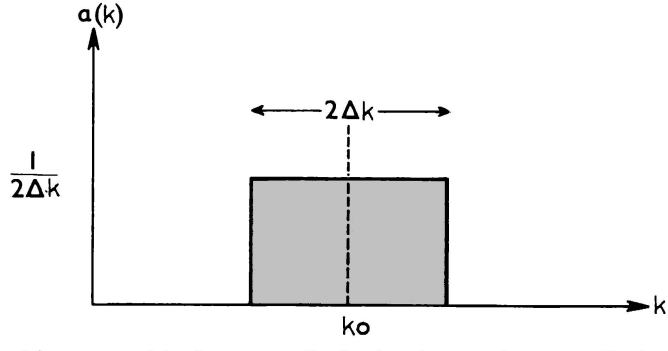


FIGURE 14

Spectre de fréquence spatiale d'un paquet d'onde réparti autour du vecteur d'onde moyen k_o.

Puisque nous souhaitons décrire une particule de vitesse approximativement fixée v_0, nous choisirons une fonction $a(k)$ nulle partout sauf pour les valeurs proches de $k_0 = mv_0/\hbar$. Cette fonction $a(k)$ est le *spectre de fréquence spatiale* du paquet d'onde. Il peut prendre par exemple la forme représentée par la figure 14. Deux cas extrêmes simples peuvent être aisément analysés:

- L'argument $[kx-\phi(k)]$ du facteur exponentiel dans l'intégrale (16) varie beaucoup plus rapidement que l'amplitude $a(k)$. Dans ce cas, les différentes ondes composant le paquet s'ajoutent avec des amplitudes approximativement égales mais des phases quelconques (fig. 15). La somme est donc nulle ou très petite.
- L'argument $[kx-\phi(k)]$ varie beaucoup plus lentement que l'amplitude $a(k)$. Dans ce cas, toutes les ondes composantes sont en phase et leurs amplitudes s'ajoutent pour donner une somme très grande (fig. 15).

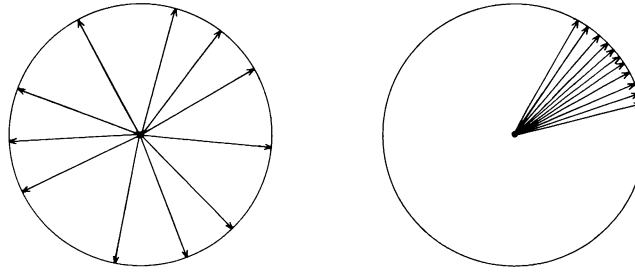


FIGURE 15

Composition des ondes planes constituant un paquet d'onde lorsque la phase relative varie rapidement (a) et lorsque la phase est quasi-stationnaire (b).

L'intégrale (16) est donc peu différente de zéro partout sur l'axe Ox sauf au voisinage du point $\bar{x}_0$ pour lequel la fonction $[kx-\phi(k)]$ est stationnaire, c'est-à-dire:

$$\bar{x}_0 = \frac{d\phi}{dk} \tag{17}$$

Pour fixer les idées, considérons par exemple le paquet d'onde défini par le spectre de la figure 14:

$$\begin{cases} a(k) = \dfrac{1}{2\Delta k} & \text{si} \quad k_0-\Delta k \leqq k \leqq k_0+\Delta k \\ a(k) = 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

Dans ces conditions:

$$\Psi(x, 0) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \frac{e^{ikx}}{2\Delta k}\, dk = \frac{e^{ik_0 x}}{2\Delta k} \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} e^{ikx} dk$$

$$= e^{ik_0 x} \frac{\sin(x\Delta k)}{x\Delta k}$$

La probabilité de trouver la particule au point x est donc:

$$|\Psi|^2 = \frac{\sin^2(x\Delta k)}{(x\Delta k)^2} \tag{18}$$

Dans ce cas, le point $\bar{x} = 0$ est la position la plus probable de la particule comme le montre la courbe représentative de $|\Psi|^2$ (fig. 16).

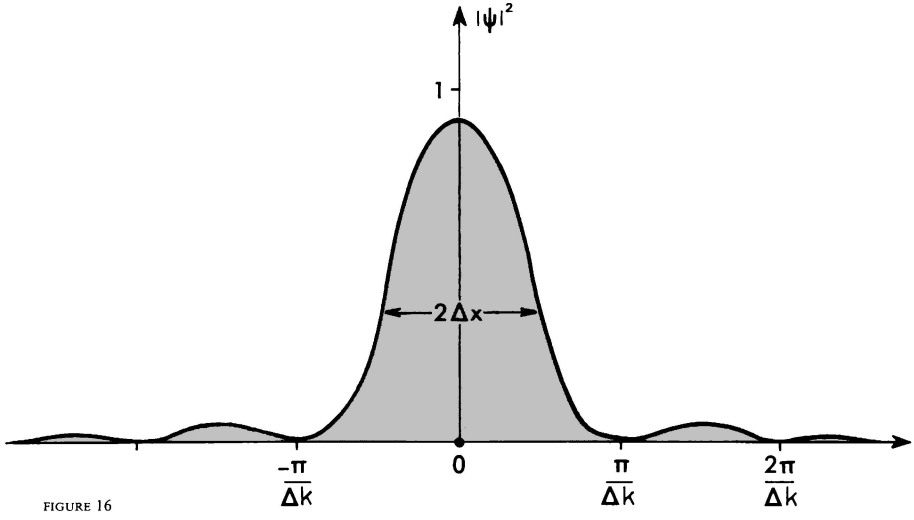


FIGURE 16

Densité de probabilité $|\psi|^2$ sur l'axe Ox correspondant au spectre de la figure 14. L'étalement $2\Delta x$ du paquet d'ondes est de l'ordre de $\pi/\Delta k$.

Il est donc possible par cette technique de superposition, de construire des fonctions d'onde Ψ représentant une particule dont la position et la vitesse à un instant donné sont déterminées simultanément mais avec un certain flou. On voit par exemple que la distribution (18) présente une certaine largeur $2\Delta x$ de l'ordre de $\pi/\Delta k$ (fig. 16). Il est donc impossible de fixer la position de la particule avec une incertitude Δx inférieure à:

$$\Delta x \simeq \frac{1}{\Delta k}$$

En introduisant la quantité de mouvement p_x suivant l'axe Ox au lieu de k, cette relation conduit à l'expression suivante du principe d'*incertitude de Heisenberg:*

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim \hbar} \tag{19}$$

Cette propriété essentielle de la mécanique quantique résulte directement de l'hypothèse sur la nature ondulatoire de la matière. Parce que l'on a choisi de représenter le mouvement d'une particule par la propagation d'une onde $\Psi(x, t)$, il est devenu impossible de fixer à la fois la position et la vitesse de cette particule à un instant donné. On ne peut préciser la position qu'*à condition* de perdre proportionnellement la définition de la vitesse, et inversement.

Corollaire

L'incertitude Δp_x sur la quantité de mouvement d'une particule est au plus égale à cette quantité de mouvement p_x elle-même. L'extension spatiale Δx d'un paquet d'onde ne peut donc pas être inférieure à la longueur d'onde de de Broglie de la particule:

$$\Delta x \gtrsim \frac{h}{p_x}$$

En mécanique quantique, la notion de particule ponctuelle n'est plus permise: chaque paquet d'onde a un «rayon» minimum de l'ordre de grandeur de sa longueur d'onde de de Broglie.

3.4.2. INTERPRÉTATION DE L'EXPÉRIENCE DES TROUS D'YOUNG

Il est intéressant de revenir avec ces concepts nouveaux sur l'interprétation de l'« expérience imaginaire » proposée au début de ce chapitre. Considérons par exemple un jet d'électrons monocinétiques de quantité de mouvement **p**, émis par une source située à l'infini sur l'axe yy' (fig. 17). Ce jet tombe sur un diaphragme percé de deux trous ou fentes A et B. On observe le flux d'électrons avec un détecteur placé dans le plan d'un écran xx' au milieu I du système de franges.

Supposons en outre que le jet est si peu dense que les électrons arrivent sur le diaphragme un par un. L'électron, particule indivisible, devrait passer par l'une ou l'autre fente. On peut donc se proposer de déterminer par quelle fente sont passés les électrons qui arrivent sur le détecteur et compter séparément ceux qui sont diffractés par A ou par B. Un électron arrivant en I en passant par la fente A a reçu au passage du diaphragme une impulsion p_x

positive (dirigée de x vers x'). D'après le principe de l'action et de la réaction, il a donc communiqué au diaphragme une impulsion $-p_x$:

$$p_x = \alpha p = p\frac{d}{2D}$$

où α est la déviation au passage de la fente, d la distance séparant les deux fentes et D la distance entre le diaphragme et l'écran. Au contraire, un électron qui serait passé par B aurait communiqué au diaphragme une impulsion de signe contraire. On pourrait donc déterminer par quelle fente un électron est passé, à condition de connaître la quantité de mouvement des électrons incidents avec une incertitude suffisamment petite:

$$\Delta p_x \ll \frac{pd}{D}$$

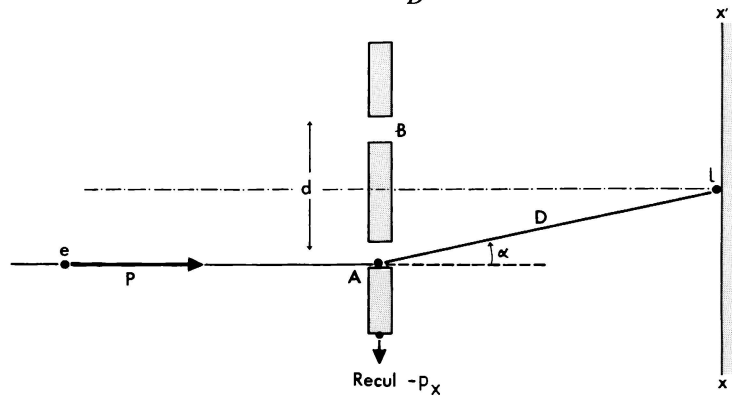


FIGURE 17

La fente par laquelle est passé un électron arrivant en I peut être déterminée d'après le recul du diaphragme.

D'un autre côté, il est nécessaire pour observer le phénomène d'interférence, de localiser les impacts sur l'écran avec une incertitude Δx sensiblement plus petite que l'interfrange $\lambda D/d$, λ étant la longueur d'onde de de Broglie associée aux électrons:

$$\Delta x \ll \frac{\lambda D}{d}$$

Pour faire les deux mesures simultanément, il faudrait donc pouvoir mesurer x et p_x avec une précision telle que:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \ll \frac{pd}{D} \cdot \frac{\lambda D}{d}$$

ou encore

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \ll h$$

ce qui est contraire au principe de Heisenberg (19). Il est possible de construire une fonction d'onde représentant le phénomène d'interférence observé sur

l'écran, mais cette fonction ne permet pas de déterminer par quelle fente A ou B est passé l'électron. Inversement, il est possible d'écrire une fonction d'onde permettant de connaître en principe la trajectoire de l'électron entre la source et l'écran, mais dans ce cas l'incertitude sur la position x est plus grande que l'interfrange et le phénomène d'interférence est estompé: les franges d'interférence résultant de la diffraction des électrons *disparaissent* si l'on cherche à préciser la trajectoire intermédiaire des particules.

4. Formulation de la mécanique quantique des particules

Cinématique d'un paquet d'onde 4.1.

Nous nous proposons d'étudier d'abord comment il est possible, dans une approximation semi-classique, de représenter le mouvement d'une particule libre par un paquet d'onde. Considérons d'abord une onde plane simple:

$$\Psi_k(x, t) = a(k)\mathrm{e}^{i[kx - \phi(k) - \omega(k)t]}$$

dont la pulsation $\omega(k)$ est donnée par l'expression de l'énergie cinétique newtonienne:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{14}$$

On appelle *vitesse de phase* v_ϕ la vitesse de propagation de l'onde au sens courant du terme, c'est-à-dire la vitesse d'un référentiel où l'ébranlement paraît stationnaire.

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m}$$

Noter que la vitesse de phase de l'onde Ψ_k n'est pas égale à la vitesse de la particule. Voyons maintenant comment se comporte un paquet d'ondes:

$$\Psi(x, t) = \int a(k)e^{i[kx - \phi(k) - \omega(k)t]}dk \tag{20}$$

Nous avons vu plus haut que, à un instant t fixé, cette fonction n'est différente de zéro que dans un intervalle réduit au voisinage de la position la plus probable pratiquement confondue avec le barycentre $\bar{x}(t)$ du paquet d'onde. Il suffit de remplacer dans la relation (17) la phase $\phi(k)$ par $[\phi(k)+\omega(k)t]$ pour trouver:

$$\bar{x}(t) = \frac{d}{dk}[\phi(k)+\omega(k)t]$$

Maintenant, le paquet d'onde évolue au cours du temps et son barycentre se déplace avec la vitesse $d\bar{x}/dt$, ou *vitesse de groupe* de l'onde v_g. Cette vitesse de groupe est par définition:

$$v_g = \frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{d}{dt}\left\{\frac{d}{dk}\left[\phi(k)+\omega(k)t\right]\right\} = \frac{d\omega}{dk}$$

Appliquant cette définition à la relation de dispersion (14), nous trouvons:

$$v_g = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} \tag{21}$$

Le mouvement classique de la particule peut être représenté, en mécanique ondulatoire, par le déplacement du barycentre d'un paquet d'onde à la vitesse de groupe v_g de l'onde. La probabilité d'observer la particule n'est différente de zéro que dans un intervalle Δx autour du barycentre du paquet d'onde (fig. 18).

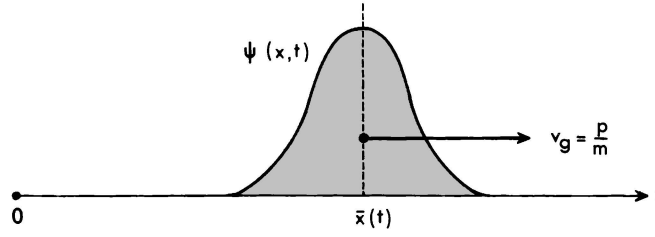


FIGURE 18

Correspondance entre la vitesse du groupe V_g du paquet d'onde et la vitesse de la particule classique.

Généralisation au mouvement rectiligne uniforme dans l'espace

Dans ce cas, la relation de dispersion (14) est remplacée par:

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} = \frac{\hbar}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2) \tag{22}$$

Le paquet d'onde tridimensionnel prend la forme:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int a(\mathbf{k}) e^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\phi(\mathbf{k})-\omega(\mathbf{k})t]} dk_x dk_y dk_z$$

La vitesse de groupe $\mathbf{v}_g$ a trois composantes suivant Ox, Oy et Oz. Par exemple:

$$v_x = \frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{\partial\omega(\mathbf{k})}{\partial k_x} = \frac{\hbar k_x}{m} \cdots$$

Finalement, la relation scalaire (21) est simplement remplacée par la relation vectorielle à trois dimensions:

$$\mathbf{v}_g = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} = \frac{\mathbf{p}}{m}$$

4.2. Equation fondamentale de la dynamique quantique

4.2.1. ÉQUATION DE SCHRÖDINGER POUR UNE PARTICULE LIBRE

Nous avons vu qu'il est possible de représenter le mouvement d'une particule libre au moyen d'un paquet d'ondes tel que (20) à condition que le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et la pulsation ω satisfassent la relation de dispersion (14).
Mais ce résultat n'est pas d'une portée suffisamment générale et on voudrait trouver la condition que doit satisfaire une fonction $\Psi(x, t)$ quelconque pour représenter le mouvement d'une particule. En d'autres termes, nous cherchons l'équivalent pour la mécanique quantique, de la loi fondamentale de Newton:

$$\mathbf{F} = m\boldsymbol{\gamma}$$

De même que les lois de Newton ne sont pas démontrées mais simplement *admises comme des principes* justifiés à posteriori par leurs conséquences, il n'est pas question de démontrer l'équation fondamentale de la mécanique quantique. Il est instructif toutefois, d'introduire cette loi par un raisonnement inductif, qui met bien en lumière la correspondance avec la mécanique classique. Mais ce raisonnement ne doit pas être considéré comme une véritable démonstration.
On peut à priori fixer quelques conditions que devra en tout état de cause satisfaire l'équation cherchée:

(a) l'équation doit permettre la propagation d'une onde; elle doit donc être une équation aux dérivées partielles comme l'équation d'onde de Maxwell.

(b) les solutions doivent pouvoir être ajoutées en amplitude et en phase pour produire le phénomène d'interférence: l'équation est donc linéaire et homogène.

(c) le mouvement du barycentre d'un paquet d'onde doit coïncider avec le mouvement de la particule classique, si le potentiel du champ de force varie très lentement par rapport à la longueur d'onde de de Broglie *(principe de correspondance)*.

Nous cherchons une équation aux dérivées partielles, applicable à toute fonction d'onde $\Psi(x, t)$ et remplaçant l'équation fondamentale de la dynamique, pour une particule libre ou placée dans un potentiel lentement variable. Considérons donc en premier lieu un paquet d'onde:

$$\Psi(x, t) = \int a(k) e^{i[kx - \phi - \omega t]} dk$$

On peut exprimer aisément les dérivées partielles de Ψ par rapport au temps t et à l'espace x en dérivant sous le signe somme:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\int i\omega a(k) e^{i[kx-\phi-\omega t]} dk$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \int ika(k) e^{i[kx-\phi-\omega t]} dk$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\int k^2 a(k) e^{i[kx-\phi-\omega t]} dk$$

ω et k ne sont pas quelconques mais doivent, au contraire, satisfaire la relation de dispersion (14), pour que la vitesse du barycentre du paquet d'onde ou vitesse de groupe soit égale à p/m. On a donc:

$$\int \left[\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right] a(k) e^{i[kx-\phi-\omega t]} dk \equiv 0$$

Nous trouvons ainsi, dans le cas particulier, d'un paquet d'ondes planes, l'équation d'onde de Schrödinger pour une particule libre:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \tag{22}$$

4.2.2. PARTICULE DANS UN POTENTIEL SCALAIRE

La question qui se pose maintenant est celle d'introduire dans cette équation la force qui s'exerce sur la particule. Pour cela, nous devrons partir de l'expression de l'énergie qui sera dans ce cas:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

où $V(x)$ est le potentiel scalaire (énergie potentielle) dont dérive la force.

> *Remarque* – Notons à ce propos qu'il est impossible ici d'introduire une force ne dérivant pas d'un potentiel: les forces dissipatives n'existent pas en mécanique quantique. On comprendra mieux cette affirmation après le cours de thermodynamique statistique. Les phénomènes dissipatifs sont par essence des processus macroscopiques basés sur la transformation irréversible d'énergie mécanique en chaleur.

Pour satisfaire le principe de correspondance, il faut que le potentiel appliqué à un paquet d'onde soit égal à l'énergie potentielle $V(\bar{x})$ qu'aurait une particule classique coincidant avec le barycentre $\bar{x}$ du paquet d'onde.

En fait, si le potentiel varie lentement par rapport à la longueur d'onde de de Broglie, $V(x)$ a pratiquement la même valeur partout à l'intérieur du paquet d'onde:

$$V(x)\Psi(x, t) \simeq V(\bar{x})\Psi(x, t)$$

On peut donc remplacer la relation de dispersion (14) par:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(x)$$

On en déduit, en suivant la même méthode que plus haut, l'équation de Schrödinger pour un paquet d'ondes représentant une particule dans un champ de force lentement variable:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi} \tag{23}$$

Nous admettrons comme un principe de la mécanique quantique que cette équation (23) s'applique à n'importe quelle situation *même* lorsque le potentiel $V(x)$ varie brutalement. On laisse au lecteur le soin de généraliser l'équation de Schrödinger (23) dans l'espace à trois dimensions en partant de la relation de dispersion (22):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z)\Psi$$

ou bien:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi \tag{24}$$

le symbole Δ représentant l'opérateur laplacien

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right).$$

4.3. Interprétation statistique des fonctions d'onde

4.3.1. PROBABILITÉ DE PRÉSENCE D'UNE PARTICULE

Nous avons admis implicitement par analogie avec les ondes électromagnétiques que la probabilité de trouver la particule au voisinage d'un point x est proportionnelle au carré du module $|\Psi|^2$ de l'onde en ce point. D'une façon plus précise, nous interpréterons $|\Psi|^2 dx$ comme la *probabilité de présence* de la particule dans l'intervalle $(x, x+dx)$.

Si la fonction d'onde $\Psi(x)$ représente une particule et une seule, alors l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur l'axe $x'Ox$ doit être égale à 1:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x)\Psi(x)dx = 1 \tag{25}$$

où Ψ^* est le complexe conjugué de Ψ.
Cette propriété constitue une condition restrictive pour les solutions admissibles de l'équation de Schrödinger: les fonctions d'onde acceptables sont nécessairement des *fonctions de carré sommable*. C'est bien le cas pour le paquet d'onde (18) étudié plus haut. Mais nous remarquons que l'onde plane unique n'est pas une solution admissible dans l'espace entier, c'est-à-dire sur l'axe $x'Ox$ sans restriction. Le carré du module d'une onde plane est en effet constant partout et la condition de normalisation (25) ne peut être satisfaite. Une onde plane indéfinie ne peut pas représenter une particule unique mais un jet uniforme de particules monocinétiques. On peut toutefois normaliser une onde plane dans une boîte de longueur L. On aura alors une *fonction bornée* dans un intervalle fini, pour laquelle:

$$\Psi(x, t) = L^{-1/2}e^{i[kx-\omega t]}$$

$$\Psi^*(x, t) = L^{-1/2}e^{-i[kx-\omega t]}$$

et:

$$\int_0^L \Psi^*\Psi dx = 1$$

On retiendra l'existence de deux types de solutions différentes: les fonctions d'onde de carré sommable et les fonctions d'onde bornées dans un intervalle fini.

4.3.2. VALEUR MOYENNE D'UNE GRANDEUR PHYSIQUE

Considérons d'abord une grandeur $f(x)$ dépendant uniquement de l'abscisse x de la particule. Puisque la probabilité de trouver la particule dans l'intervalle $(x, x+dx)$ est $|\Psi(x)|^2 dx$, la *valeur moyenne* de la grandeur f est la moyenne pondérée:

$$\langle f \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x)f(x)\Psi(x)dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x)\Psi(x)dx}$$

c'est-à-dire, au vu de la condition de normalisation (25):

$$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x)f(x)\Psi(x)dx$$

Telle est donc la *valeur* que nous attribuerons à la grandeur f, lorsque la particule se trouve dans l'état décrit par la fonction d'onde Ψ. En particulier, la position (moyenne) de la particule est:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x \Psi dx$$

Le problème se complique pour trouver la valeur moyenne d'une grandeur physique fonction de la position et de la vitesse ou quantité de mouvement de la particule. Il se trouve que la valeur moyenne d'une fonction $g(p)$ est obtenue en remplaçant la quantité de mouvement par un *opérateur*:

$$p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

appliqué à la fonction $\Psi(x)$ seulement mais pas à Ψ^*. La valeur moyenne de la quantité de mouvement elle-même est par exemple:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right] \Psi(x) dx \tag{26}$$

On pourra admettre cette règle comme un postulat. Nous nous contenterons de montrer ci-dessous comment on peut arriver à une telle expression à partir du principe de correspondance avec la mécanique classique des particules.

4.3.3. THÉORÈME D'EHRENFEST

Nous allons donc déterminer le mouvement du barycentre $\langle x \rangle$ d'une fonction d'onde $\Psi(x, t)$ obéissant à l'équation de Schrödinger (23). Pour cela nous calculons:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} x \Psi + \Psi^* x \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right] dx$$

Remplaçons $\dfrac{\partial \Psi}{\partial t}$ par son expression tirée de (23) et $\dfrac{\partial \Psi^*}{\partial t}$ par l'expression complexe conjuguée:

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + V(x) \Psi^*(x) \tag{23'}$$

Il vient, après simplification des deux termes opposés contenant le potentiel $V(x)$:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\Psi^* x \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} x \Psi \right] dx$$

Cette expression qui ne fait intervenir que les fonctions Ψ ou Ψ^* et leurs dérivées partielles par rapport à x peut être simplifiée en intégrant l'un des termes par parties, entre $-\infty$ et $+\infty$. Par exemple:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} x\Psi dx = \left[\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} x\Psi\right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} d(x\Psi)$$

Les fonctions de carré sommable Ψ et Ψ^* sont nécessairement nulles à l'infini, de même que leurs dérivées. Le terme intégré (entre crochets) est donc identiquement nul. Par suite:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} x\Psi dx = -\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Psi^*}{\partial x}\left(\Psi + x\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) dx$$

En intégrant par parties une seconde fois, il vient encore:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} x\Psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*\left(2\frac{\partial \Psi}{\partial x} + x\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}\right) dx$$

Revenant maintenant à l'expression de $d\langle x\rangle/dt$, nous trouvons après simplification:

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle = -\frac{i\hbar}{m}\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx$$

Expression que nous devons identifier, pour rester fidèle au principe de correspondance, à la vitesse p/m de la particule classique. En d'autres termes, la valeur moyenne $\langle p\rangle$ de la quantité de mouvement p est effectivement donnée par l'expression (26):

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle = \frac{p}{m} = \frac{1}{m}\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi dx$$

Poursuivons en calculant par la même méthode la dérivée de $\langle p\rangle$:

$$\frac{d}{dt}\langle p\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\left(-i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) + \Psi^*\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right] dx$$

Remplaçant les dérivées partielles $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ et $\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$ par leurs expressions tirées de (23) et (23′) respectivement on trouve:

$$\frac{d}{dt}\langle p\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\Psi^*\frac{\partial^3\Psi}{\partial x^3} - \frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right]dx + \int_{-\infty}^{+\infty}\left[\Psi^* V(x)\frac{\partial\Psi}{\partial x} - \Psi^*\frac{\partial}{\partial x}(V\Psi)\right]dx$$

En intégrant par parties, la première intégrale du second membre disparaît complètement:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\Psi^*\frac{\partial^3\Psi}{\partial x^3} - \frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right]dx = \left[\Psi^*\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right]_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}\right)dx \equiv 0$$

On peut encore simplifier la seconde intégrale pour trouver finalement:

$$\frac{d}{dt}\langle p\rangle = -\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*\frac{\partial V}{\partial x}\Psi dx = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle$$

Cette relation est l'expression correspondant à la loi fondamentale de la dynamique pour une particule soumis à une force dérivant de l'énergie potentielle $V(x)$. Le théorème d'Ehrenfest constitue donc la démonstration (générale) de la correspondance entre l'équation de Schödinger (23) et la mécanique de Newton pour toute particule en mouvement dans un potentiel lentement variable.

4.4. Equation de Schrödinger indépendante du temps

Il est commode d'écrire l'équation de Schrödinger (23) sous la forme symbolique:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \tag{27}$$

en introduisant la notation H pour l'*opérateur hamiltonien*

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{28}$$

Noter que cet opérateur hamiltonien ne fait intervenir explicitement que la variable d'espace x mais pas le temps. Il en est ainsi chaque fois que l'on a affaire à un système physique conservatif dont l'énergie totale E est constante.

Théorème

L'équation de Schrödinger (27) d'un système conservatif peut être *séparée* en deux équations, l'une faisant intervenir uniquement la variable temps et l'autre, les variables d'espace.
En effet, si l'énergie totale E est invariante pendant le mouvement, la fonction d'onde $\Psi(x, t)$ contient, en facteur, un terme exponentiel complexe de pulsation constante. Ce facteur multiplie une fonction des variables d'espace $\psi(x)$:

$$\Psi(x, t) = e^{i\omega t}\psi(x) = e^{i\frac{Et}{\hbar}}\psi(x)$$

Appliqué à une fonction d'onde de ce type, le premier membre de l'équation de Schrödinger (27) donne:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hbar\omega e^{i\omega t}\psi(x) = E\Psi$$

L'équation de Schrödinger est donc réduite à:

$$H\Psi(x, t) = E\Psi(x, t) \tag{28}$$

La variable temps n'apparaît ici que d'une façon muette puisque l'opérateur hamiltonien H n'affecte pas le terme $e^{i\omega t}$, en facteur dans les deux membres. L'équation (28) est donc effectivement équivalente à l'*équation de Schrödinger indépendante du temps:*

$$H\psi(x) = E\psi(x) \tag{29}$$

où n'interviennent que les variables d'espace et l'énergie E (à priori inconnue) de l'état de mouvement décrit par la fonction $\psi(x)$. L'objet de la mécanique quantique est de rechercher les valeurs du paramètre E pour lesquelles l'équation (29) admet une solution $\psi(x)$ et de décrire ces solutions.

5. Potentiels carrés

Formulation du problème 5.1.

Nous venons de voir comment le nouveau formalisme de la mécanique quantique appliqué à un paquet d'ondes se confond avec la mécanique Newtonienne classique lorsque le potentiel scalaire $V(x)$ varie lentement. Pour que des effets typiquement quantiques apparaissent il faut que $V(x)$ présente des variations sensibles dans un intervalle de l'ordre d'une longueur d'onde de de Broglie. Le type le plus simple de potentiel répondant à cette condition est le *potentiel carré* présentant des discontinuités ou sauts brusques en certains points et constant dans chaque intervalle entre les discontinuités (fig. 19).

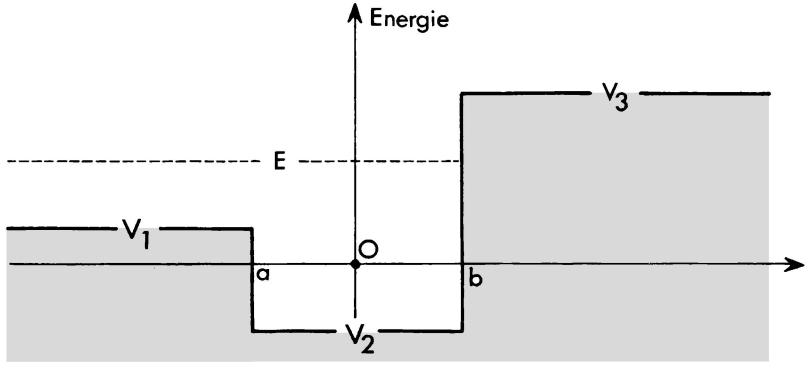


FIGURE 19

Exemple de potentiel carré. Le trait pointillé représente l'énergie d'une particule incidente.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps applicable à ce problème a donc la forme:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \tag{30}$$

où E est l'énergie (constante) de la particule et $V(x)$ est une fonction constante dans les intervalles entre les discontinuités. A chaque discontinuité ou saut du potentiel V, la dérivée seconde $d^2\psi/dx^2$ présente aussi une discontinuité de première espèce. Mais la dérivée première $d\psi/dx$ et la fonction d'onde $\psi(x)$ elle-même sont continues:

Condition importante: Les solutions acceptables $\psi(x)$ de l'équation de Schrödinger (30) sont des fonctions continues et à dérivée première continue pour toute valeur de x.

Il est pratique par ailleurs pour alléger l'écriture de poser:

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m} U(x); \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} \varepsilon \tag{31}$$

pour écrire une forme réduite de l'équation (30):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\varepsilon - U)\psi = 0 \tag{32}$$

Caractère des solutions

Il y a deux types de solutions suivant la valeur du facteur $(\varepsilon - U)$:

(a) $\varepsilon - U > 0$. La solution est une combinaison linéaire d'exponentielles imaginaires et présente un caractère oscillatoire avec une amplitude constante:

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (k = \sqrt{\varepsilon - U}) \tag{33}$$

(b) $\varepsilon - U < 0$. La solution est une combinaison linéaire d'exponentielles réelles:

$$\psi = Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x} \quad (\alpha = \sqrt{U - \varepsilon})$$

Nous dirons alors que la fonction d'onde a un comportement exponentiel. Si l'intervalle dans lequel la solution présente ce caractère exponentiel s'étend à l'infini, on ne doit retenir que le terme décroissant; par exemple:

$$\begin{aligned} \psi &= Be^{-\alpha x} \text{ si } x \to +\infty \\ \psi &= Ae^{\alpha x} \text{ si } x \to -\infty \end{aligned} \tag{34}$$

ce qui est nécessaire pour que la fonction ψ définie dans un intervalle infini soit une fonction de carré sommable.
Armés de ces résultats, nous passons maintenant à l'étude détaillée de cas précis.

5.2. Barrière de potentiel

On peut schématiser ce problème par une variation discontinue du potentiel $U(x)$ au point $x = 0$ (fig. 20):

$$\begin{aligned} U(x) &= 0 \text{ si } x < 0 \\ U(x) &= U \text{ si } x > 0 \end{aligned}$$

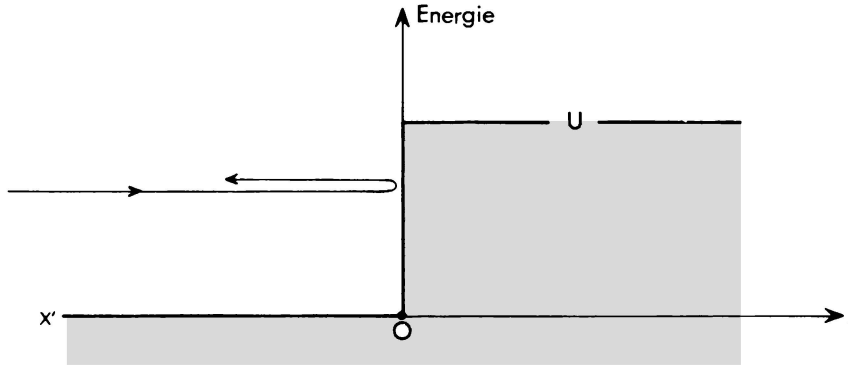


FIGURE 20

Saut de potentiel carré. On a représenté une particule incidente d'énergie (réduite) $\varepsilon < U$.

Nous allons étudier successivement le cas où l'énergie cinétique ε de la particule incidente (venant de $x<0$) est supérieure à la barrière de potentiel U, puis le cas inverse.

1er cas $\varepsilon > U$

Rappelons qu'une particule classique d'énergie supérieure à la barrière de potentiel serait ralentie au passage de la discontinuité mais continuerait son mouvement dans le sens $x'Ox$ d'une façon *certaine*. Nous allons voir qu'il n'en est pas ainsi en mécanique quantique.
En amont de la discontinuité ($x<0$) la solution générale de l'équation de Schrödinger est du type (33):

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$
$$k = \sqrt{\varepsilon}$$

Le premier terme Ae^{ikx} correspond à une onde indéfinie se propageant dans le sens de la particule incidente, tandis que Be^{-ikx} représente une particule avançant en sens inverse. D'autre part, en aval de la discontinuité ($x>0$) on pourrait aussi envisager une combinaison de deux exponentielles imaginaires comme (33). Mais rien ne justifie le retour d'une particule à moins qu'il n'existe plus loin un nouvel accident de parcours (éventualité que nous éliminerons à priori). On choisira donc dans cette région la solution:

$$\psi(x) = Ce^{ik'x}$$
$$k' = \sqrt{\varepsilon - U}$$

Pour ces deux solutions partielles puissent être raccordées pour former une fonction d'onde acceptable de $-\infty$ à $+\infty$, il faut satisfaire la condition de continuité de ψ et $d\psi/dx$ à la frontière $x=0$:

$$A+B = C$$

$$ikA-ikB = ik'C$$

D'où résulte immédiatement:

$$\frac{B}{A} = \frac{k-k'}{k+k'}$$

$$\frac{C}{A} = \frac{2k}{k+k'}$$

Si l'onde indéfinie Ae^{ikx} représente un jet de particules dirigé de x' vers x, l'onde Be^{-ikx} représente un jet moins intense, mais néanmoins réel de particules ayant un mouvement inverse: il y a donc une certaine proportion $(B/A)^2$ des particules qui sont *réfléchies* par la discontinuité.

Remarque – Noter que la proportion des particules poursuivant leur mouvement dans la direction initiale *n'est pas* $(C/A)^2$. Le carré du module d'une onde représente en effet la probabilité de présence de particules dans un intervalle Δx donné. Le courant de particules traversant une abscisse x donnée est donc proportionnel à $k|A|^2$ dans l'intervalle $(-\infty, 0)$ et $k'|C|^2$ dans l'intervalle $(0, +\infty)$. La proportion de particules traversant la discontinuité est donc:

$$\frac{k'}{k}\left|\frac{C}{A}\right|^2 = \frac{4kk'}{|k+k'|^2}$$

et satisfait bien la condition:

$$\frac{k'}{k}\left|\frac{C}{A}\right|^2 + \left|\frac{B}{A}\right|^2 = 1.$$

2e cas $\varepsilon < U$

Une particule classique ne peut en aucun cas pénétrer dans une région où son énergie totale $(\varepsilon - U)$ serait négative: elle est donc renvoyée vers la direction d'où elle vient. Il en est de même en mécanique quantique. Toutefois la solution (34) de l'équation de Schrödinger dans la région $x>0$ à un module non nul. Il existe donc une probabilité décroissante mais finie que la particule pénètre une certaine distance dans la région interdite classiquement. Ce phénomène purement ondulatoire est analogue à l'onde évanescente qui apparaît lorsqu'une onde électromagnétique subit une réflexion totale sur un dioptre (fig. 21).

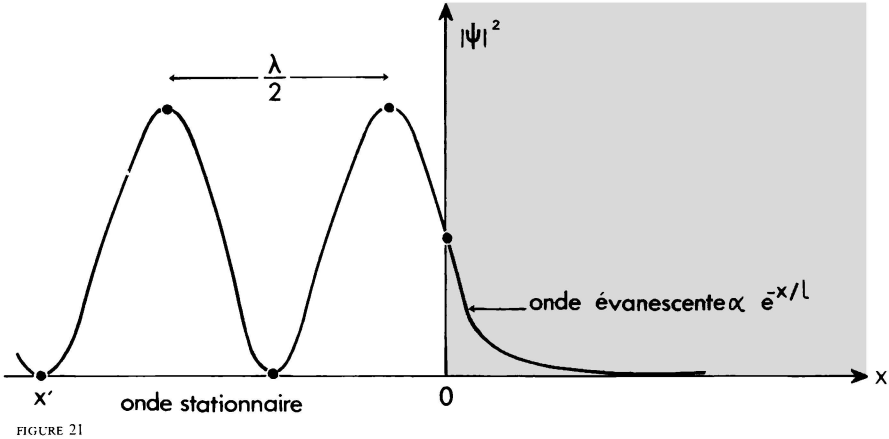


FIGURE 21

Pénétration de la fonction d'onde dans la zone interdite. Noter la décroissance exponentielle de l'onde évanescente dans la zone interdite.

Région $x<0$

$$U(x) = 0$$
$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$
$$k = \sqrt{\varepsilon}$$

Région $x>0$

$$U(x) = U$$
$$\psi(x) = Ce^{-\alpha x}$$
$$\alpha = \sqrt{U-\varepsilon}$$

On n'a conservé que la solution exponentielle décroissante sur le demi-axe positif, l'autre solution divergeant à l'infini.
Les conditions de raccordement à la frontière $x=0$ sont la continuité de ψ et $d\psi/dx$:

$$A+B = C$$
$$ikA-ikB = -\alpha C$$

d'où il résulte:

$$\frac{B}{A} = \frac{ik+\alpha}{ik-\alpha}$$
$$\frac{C}{A} = \frac{2ik}{ik-\alpha}$$

Il y a donc une probabilité non nulle de trouver la particule dans la région interdite $x>0$ à une profondeur de l'ordre de:

$$l \simeq \frac{1}{\alpha} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V-E)}} \tag{35}$$

c'est-à-dire, de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie d'une particule d'énergie $(V-E)$. Pour un électron par exemple et une différence $(V-E)$ de 1 volt, on trouverait:

$$l \simeq 12 \text{ Å}$$

Cette pénétration n'est donc pas négligeable à l'échelle atomique. Aucune particule ne poursuit cependant son chemin dans la région interdite et toutes rebroussent chemin vers $x<0$, comme on le voit en comparant l'intensité de l'onde réfléchie à celle de l'onde (jet de particules) incidente:

$$\left|\frac{B}{A}\right|^2 = \frac{k^2+\alpha^2}{k^2+\alpha^2} = 1$$

Il n'en serait plus ainsi si la barrière de potentiel avait une épaisseur géométrique finie, de l'ordre de l. Dans ce cas, il existe une certaine probabilité très petite mais non nulle qu'une particule traverse la barrière de potentiel, c'est-à-dire la région interdite d'après la mécanique classique. Ce phénomène particulier à la mécanique quantique est appelé *effet tunnel.*

Cas limite d'une barrière infinie

Le carré de l'amplitude de l'onde évanescente à la frontière de la zone interdite est:

$$\left|\frac{C}{A}\right|^2 = \frac{4k^2}{k^2+\alpha^2} = \frac{4\varepsilon}{U}$$

Si la barrière de potentiel devient infiniment élevée $(U\to\infty)$ le rapport C/A tend vers zéro. La condition de continuité à la limite x_0 d'une barrière de potentiel infini se réduit donc pour la fonction d'onde ψ à:

$$\psi(x_0) = 0$$

La dérivée $(d\psi/dx)_{x=x_0}$ est quelconque.

5.3. Puits de potentiel carré infini

Nous considérons maintenant non plus des états libres d'une particule venant de l'infini et retournant à l'infini, mais des *états liés* d'une particule astreinte à demeurer dans une région finie de l'espace. Pour simplifier le

problème nous ne considérons pour l'instant que la propagation suivant une seule direction Ox et nous étudierons d'abord le cas d'une particule évoluant entre deux barrières de potentiel infinies (fig. 22).

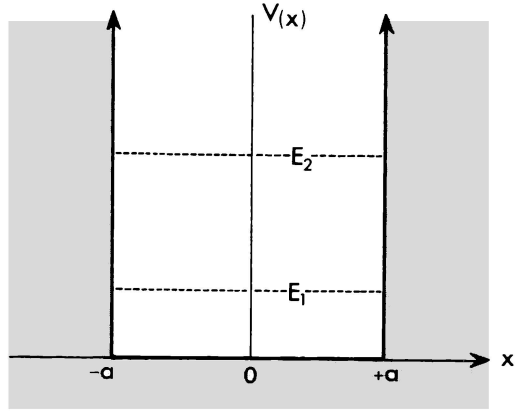


FIGURE 22

Puits de potentiel infini de largeur L = 2a.
On a figuré deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 du spectre discret.

Prenons la valeur du potentiel au fond du puits comme origine des énergies et soit ε l'énergie réduite de la particule:

$$\varepsilon = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

La fonction d'onde dans l'intervalle $(-a, +a)$ est une solution de l'équation de Schrödinger:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \varepsilon\psi = 0 \tag{36}$$

dont la solution générale est une combinaison linéaire (33) avec des coefficients numériques A et B quelconques:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (k = \sqrt{\varepsilon})$$

En outre ψ doit, pour être une solution acceptable, satisfaire *simultanément* les conditions de continuité aux frontières a et $-a$ limitées par une barrière de potentiel infinie, c'est-à-dire:

$$\psi(a) = Ae^{ika} + Be^{-ika} = 0$$
$$\psi(-a) = Ae^{-ika} + Be^{ika} = 0$$

Ces deux conditions aux limites ne sont réalisables simultanément que pour certaines valeurs bien déterminées de k ou ε. Il faut en effet que:

$$e^{2ika} = e^{-2ika} = -\frac{A}{B} = \pm 1$$

c'est-à-dire: $2ka = n\pi.$

Les valeurs acceptables du vecteur d'onde k sont donc:

$$k_n = \frac{n\pi}{2a} = \frac{n\pi}{L}$$

où L est la largeur du puits de potentiel. Le *spectre de l'énergie* des mouvements possibles d'une particule dans ce puits de potentiel est donc réduit à une suite de valeurs discrètes ou *niveaux d'énergie*:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

On dit que l'énergie d'une particule dans le puits de potentiel est *quantifiée*.

Ordre de grandeur

Considérons par exemple un électron contenu dans un intervalle de l'ordre de 1 Å. Ses niveaux d'énergie possibles seraient:

$$L = 10^{-10} \text{ m}$$

$$m = 0{,}91 \times 10^{-30} \text{ kg}$$

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = 6 \times 10^{-18} \text{ Joule} \simeq 40 \text{ eV}$$

$$E_2 \simeq 160 \text{ eV}$$

$$E_3 \simeq 360 \text{ eV}$$

$$\cdots$$

Parité

Suivant que n est pair ou impair, la fonction d'onde représentant l'état de mouvement est elle-même impaire ou paire (fig. 23).

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi x}{L} \qquad n = 1, 3, 5 \ldots$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \qquad n = 2, 4, \ldots$$

Le coefficient numérique est déterminé par la condition de normalisation:

$$\int_{-L/2}^{+L/2} \psi_n^* \psi_n dx = 1$$

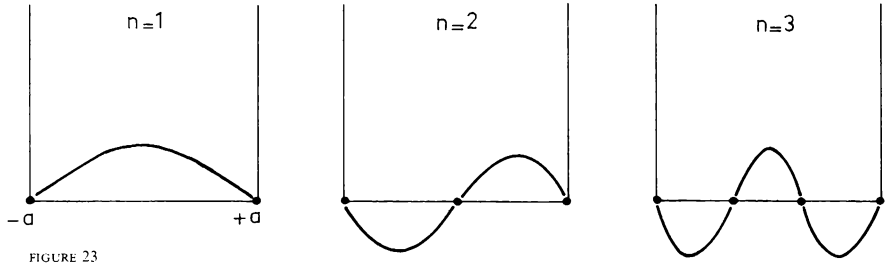


FIGURE 23

Trois premières fonctions propres dans un puits de potentiel infini. Noter le nombre croissant de nœuds (n − 1) et la parité alternativement paire et impaire.

Particule dans une boîte rectangulaire

On peut examiner comme corollaire du calcul précédent, les différents états de mouvement possibles d'une particule à l'intérieur d'une boîte rectangulaire limitée par des barrières de potentiel infinies, c'est-à-dire des parois infranchissables (fig. 24). L'équation de Schrödinger applicable à ce problème est l'équation à trois dimensions (24) que nous écrirons sous la forme séparée (29):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi(x, y, z)$$

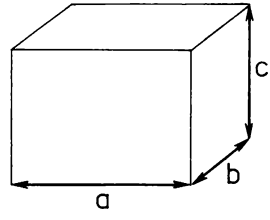


FIGURE 24

Boîte rectangulaire limitée par des parois infranchissables (barrières de potentiel infinies).

Le premier membre étant la somme de trois opérateurs indépendants, on peut chercher des solutions de la forme:

$$\psi(x, y, z) = \psi_k(x)\psi_l(y)\psi_n(z) \qquad (37)$$

où les ψ_i sont elles-mêmes solutions du problème précédent à une dimension. Supposons en effet que:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_k}{dx^2} = E_k\psi_k, \quad E_k = \frac{\pi^2\hbar^2k^2}{2ma^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_l}{dy^2} = E_l\psi_l, \quad E_l = \frac{\pi^2\hbar^2l^2}{2ma^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_n}{dz^2} = E_n\psi_n, \quad E_n = \frac{\pi^2\hbar^2n^2}{2ma^2}$$

On ne changerait rien à la première de ces équations en multipliant les deux membres par une fonction arbitraire des variables y et z, $\psi_l(y)\psi_n(z)$ par exemple. Il vient donc:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = E_k\psi_k(x)\psi_l(y)\psi_n(z) = E_k\psi(x, y, z)$$

De même:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = E_l\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = E_n\psi$$

En portant ces valeurs dans l'équation de Schrödinger nous trouvons:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = (E_k+E_l+E_n)\psi$$

La fonction (37) satisfait en outre les conditions aux limites puisqu'elle est construite à partir de solutions de l'équation à une dimension (36) dont le produit est automatiquement nul sur les parois de la boîte.
Par suite, l'ensemble des états de mouvements possibles d'une particule dans une boîte rectangulaire est une suite dénombrable avec trois indices entiers positifs k, l et n (non nuls). Le spectre d'énergie de ces états est également une suite de *niveaux d'énergie discrets*:

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2}\right) \tag{38}$$

Noter que ces niveaux d'énergie dépendent uniquement des nombres entiers k, l, n, et des dimensions longueur, largeur, hauteur de la boîte. Plus la boîte est grande, plus les niveaux d'énergie sont serrés.

Puits de potentiel fini 5.4.

Malgré la complication relative du calcul, on a jugé utile d'analyser le cas d'un puits de potentiel de hauteur finie plus proche de la réalité physique. On se limitera au problème à une dimension. On pourra considérer les résultats que nous dégagerons ici comme un *modèle* des propriétés de systèmes ayant une géométrie plus compliquée comme le potentiel coulombien de l'atome de Bohr par exemple.

Choisissons comme origine des énergies la valeur du potentiel $U(x)$ à l'infini et soit U sa valeur constante (négative) au fond du puits (fig. 25). Ce potentiel détermine donc trois régions distinctes où les solutions de l'équation de Schrödinger (32) pour une particule d'énergie ε *négative* sont:

Région $x<-a$	*Région* $-a<x<a$	*Région* $x>a$
$U(x) = 0$	$U(x) = U(U<0)$	$U(x) = 0$
$\psi(x) = Ae^{\alpha x}$	$\psi(x) = Be^{ikx}+Ce^{-ikx}$	$\psi(x) = De^{-\alpha x}$
$\alpha = \sqrt{-\varepsilon}$	$k = \sqrt{\varepsilon-U}$	

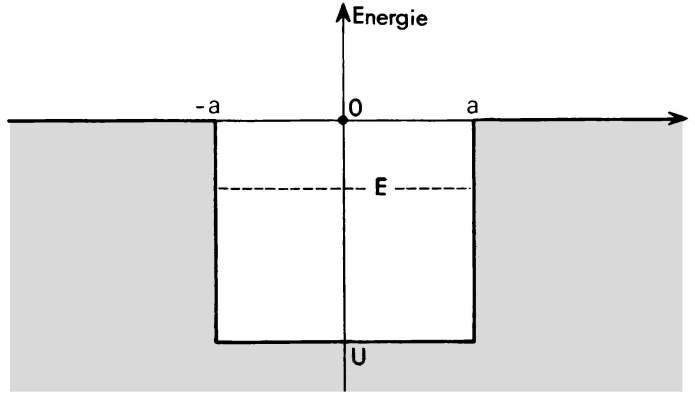


FIGURE 25

Puits de potentiel carré à une dimension. On a figuré un niveau d'énergie d'un état lié.

Noter que l'on a conservé seulement dans les deux régions extrêmes la solution exponentielle décroissante, comme il convient à une fonction de carré sommable. Les conditions de raccordement sont:

$$\begin{aligned} Ae^{-\alpha a} &= Be^{-ika}+Ce^{ika} \\ \alpha Ae^{-\alpha a} &= ikBe^{-ika}-ikCe^{ika} \\ De^{-\alpha a} &= Be^{ika}+Ce^{-ika} \\ -\alpha De^{-\alpha a} &= ikBe^{ika}-ikCe^{-ika} \end{aligned}$$

Eliminons les inconnues A et D à l'aide des deux premières et des deux dernières équations, respectivement; il vient:

$$Be^{-ika}\left(1-\frac{ik}{\alpha}\right)+Ce^{ika}\left(1+\frac{ik}{\alpha}\right)=0$$

$$Be^{ika}\left(1+\frac{ik}{\alpha}\right)+Ce^{-ika}\left(1-\frac{ik}{\alpha}\right)=0$$

Pour que ce système linéaire homogène ait une solution autre que la solution triviale $B = C = 0$, il faut que son déterminant soit nul:

$$e^{-2ika}\left(1-\frac{ik}{\alpha}\right)^2-e^{2ika}\left(1+\frac{ik}{\alpha}\right)=0$$

ou encore

$$\frac{\alpha-ik}{\alpha+ik}=\pm e^{2ika}$$

En posant $L = 2a$ et en introduisant la notation:

$$e^{n\pi}=\pm 1$$

pour n entier quelconque, on peut écrire cette condition sous la forme:

$$\frac{\alpha-ik}{\alpha+ik}=e^{i(kL-n\pi)}$$

Or le premier membre est un nombre complexe de module 1 et d'argument -2ϕ:

$$\phi=\operatorname{Arc\,tg}\frac{k}{\alpha}$$

Il faut donc résoudre l'équation trigonométrique:

$$-2\phi=kL-n\pi$$

$$\sin\left(n\frac{\pi}{2}-\frac{kL}{2}\right)=\sin\phi=\frac{k}{\sqrt{k^2+\alpha^2}} \tag{39}$$

Cette condition est une équation en ε qui fixe un certain nombre de valeurs discrètes $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots . \varepsilon_n$ de l'énergie pour lesquelles il existe une fonction d'onde finie décrivant un état de mouvement possible de la particule dans le puits

de potentiel. Pour discuter ce résultat, il est pratique de comparer l'énergie E d'un état à la profondeur $|V|$ du puit de potentiel. On posera donc:

$$q^2 = \frac{E-V}{|V|} = \frac{\varepsilon - U}{|U|} = \frac{k^2}{k^2+\alpha^2}$$

$q = 0$ correspond au fond du puits tandis que la valeur $q = 1$ est atteinte au sommet de la barrière ($E = 0$). Avec cette convention, l'équation (39) devient:

$$n\pi - qL\sqrt{|U|} = 2 \text{ Arc sin } q \tag{40}$$

On ne peut pas donner une expression analytique des solutions mais on peut aisément déterminer leur valeur par une méthode graphique. Traçons en effet sur un diagramme q, y le graphe (fig. 26) de la fonction:

$$f(q) = 2 \text{ Arc sin } q$$

Le premier membre de l'équation représente sur ce diagramme une série de droites parallèles, de pente négative. La première droite pour $n = 1$ passe par les points:

$$y = \pi \quad q = 0$$

$$y = 0 \quad q = \pi/L\sqrt{|U|}$$

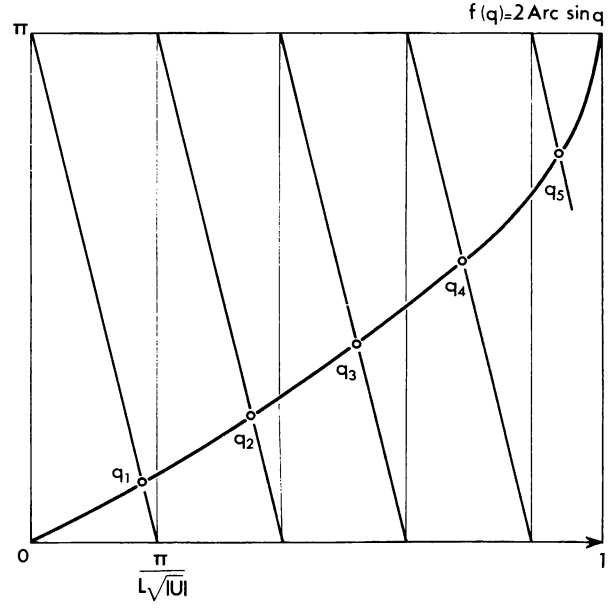


FIGURE 26

Résolution graphique de l'équation (40).

La seconde droite ($n = 2$) passe à son tour par les points:

$$y = \pi \quad q = \pi/L\sqrt{|U|}$$
$$y = 0 \quad q = 2\pi/L\sqrt{|U|}$$

Et ainsi de suite. Le diagramme est donc haché par une série de droites qui ont chacune un point d'intersection, et un seul, avec la courbe $y = f(q)$. Chaque intersection d'abscisse $q_1, q_2 \ldots q_n$ correspond à une fonction d'onde $\psi_1, \psi_2 \ldots \psi_n$ et à un niveau d'énergie discret.

Nombre d'états

On voit de suite que le nombre des solutions de (40) c'est-à-dire le nombre des états de mouvement d'une particule dans un puits de potentiel donné, dépend uniquement de la pente des droites sur le diagramme (fig. 26). Plus le puits de potentiel est large (L) ou profond (U) plus cette pente est grande et plus il y a de niveaux d'énergie possibles.

Caractère des solutions. Parité

Pour toute valeur n impaire, B et C sont égaux. La solution est donc une fonction paire:

$$\psi_n(x) \simeq \cos k_n x$$

Au contraire, B et C sont opposés lorsque n est pair et les solutions correspondantes sont impaires:

$$\psi_n(x) \simeq \sin k_n x$$

On voit en outre, sur le diagramme (fig. 26), que la première intersection n'est pas très différente de:

$$q_1 \simeq \frac{\pi}{L\sqrt{|U|}}$$

On en déduit:

$$k_1 = \sqrt{|U|}\, q_1 \simeq \frac{\pi}{L}$$

La longueur d'onde de la première fonction d'onde:

$$\psi_1(x) \simeq \sin k_1 x$$

est donc proche (un peu plus grande) de celle de la solution correspondante dans un puits de potentiel infini. Ceci résulte simplement du fait que les conditions aux limites pour $x = \pm a$ permettent une certaine pénétration de la particule liée dans la région interdite en dehors du puits de potentiel (fig. 27).

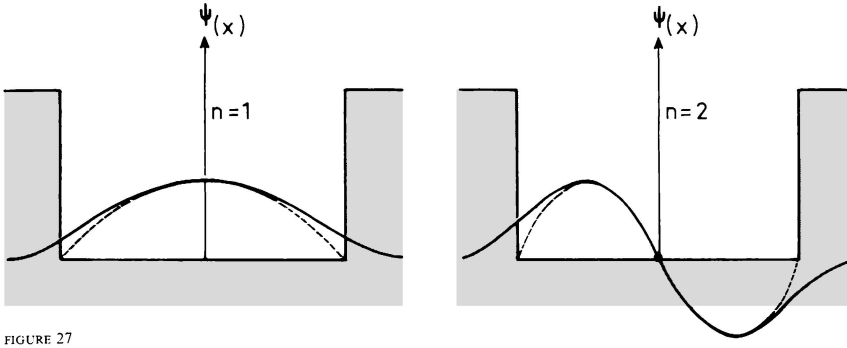


FIGURE 27

Comparaison des deux premières fonctions propres n = 1 et 2 dans un puits de potentiel fini avec les fonctions propres correspondantes dans le puits infini.

Niveaux d'énergie

Les niveaux d'énergie successifs E_1, E_2 ... E_n forment une suite croissante de valeurs discrètes comme (36) mais sont cette fois en nombre fini.

5.5. Nature des états de mouvement d'une particule

Nous sommes maintenant en mesure de tirer quelques conclusions générales des résultats obtenus dans ce chapitre. Ces conclusions s'appliquent à tout système physique conservatif décrit par un potentiel $V(x)$ indépendant du temps. On convient de prendre comme origine de l'échelle d'énergie la valeur de ce potentiel à l'infini, c'est-à-dire:

$$V(\pm\infty) = 0$$

Tout état de mouvement d'une particule dans le champ de force dérivant de l'énergie potentielle V est une solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$H\psi(x) = E\psi(x) \tag{41}$$

Une valeur E de l'énergie pour laquelle il existe une solution ou *fonction propre* ψ de l'équation (41), est appelée *valeur propre* de l'Hamiltonien (41) correspondant à la fonction propre en question. Deux cas doivent être distingués.

(a) $E>0$

Pour toute valeur de l'énergie E il existe une fonction propre $\psi(x)$ de l'Hamiltonien (41). Cette fonction d'onde a le caractère ondulatoire et

s'étend jusqu'à l'infini. Une telle fonction ne peut pas, en toute rigueur, représenter une particule unique mais plutôt un jet de particules monocinétiques. Les états de mouvement représentés par ces solutions sont les *états libres*; il en existe une infinité non dénombrable, chaque état libre correspondant à une valeur de l'énergie E positive prise dans un *spectre continu*.

(b) $E<0$

Dans ce cas, les solutions de l'équation de Schrödinger (44) sont pratiquement localisées dans la région permise par la mécanique classique (c'est-à-dire, la région où l'énergie totale E-U est positive) et sont nulles à l'infini: ces fonctions d'onde représentent donc des *états liés* de la particule. Il n'existe pas d'états liés pour n'importe quelle valeur de l'énergie mais seulement pour certaines valeurs propres, formant une suite finie ou infinie (dénombrable) de *niveaux d'énergie* discrets, E_1, E_2... E_n. On dit que l'énergie d'une particule dans un état lié est *quantifiée*. L'existence de niveaux d'énergie discrets correspondant chacun à un état de mouvement bien déterminé (par une fonction propre de l'Hamiltonien) est le résultat le plus important de la *Mécanique Quantique*.

Les fonctions propres du spectre discret peuvent être numérotées par un ensemble d'indices entiers, un indice pour une dimension, 3 indices dans l'espace à 3 dimensions par exemple. A chaque état spécifié par ces indices ou *nombres quantiques* correspond une valeur bien déterminée de l'énergie ou niveau d'énergie. Plusieurs valeurs propres correspondant à des états différents (indices différents) peuvent éventuellement être confondues: on dit alors qu'il y a *dégénérescence*. Ce phénomène se produit par exemple dans une boîte cubique de côté a, puisqu'il y a plusieurs façons d'obtenir la valeur propre:

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(k^2+l^2+n^2)$$

en permutant les indices k, l, n.

Structure des atomes et des noyaux II

1. L'atome de Rutherford

Les modèles d'atome 1.1.

La découverte de l'électron, constituant des «rayons cathodiques» de la décharge dans un gaz raréfié (J. J. Thomson, 1897), renouvela pour les physiciens l'intérêt du problème de la structure interne des atomes.
On savait donc que l'atome contenait à la fois de l'électricité négative (électrons) et positive. On avait également réalisé l'analyse spectrale de la lumière émise par les différents atomes convenablement excités. On savait par exemple que les atomes de sodium chauffés dans une flamme émettent une lumière jaune vif constituée principalement de deux radiations monochromatiques de longueurs d'onde voisines (raies $D1$ et $D2$, $\lambda = 5890$ et 5896 Å).
Le premier modèle de structure atomique proposé par J.J. Thomson était un arrangement à peu près régulier des charges négatives (électrons) et positives à l'intérieur du volume atomique (fig. 1). Dans un tel édifice, une charge positive est entourée principalement de charges négatives et inversement, les sites voisins d'une charge négative sont occupés principalement par des charges positives: les forces électrostatiques attractives dominent alors les forces répulsives et assurent la cohésion. L'édifice imaginé par J.J. Thomson est donc stable et immobile à la façon d'un cristal: chaque particule du système est maintenue en place par l'action conjuguée de ses voisines. Les électrons peuvent osciller autour de leur position d'équilibre lorsque le système reçoit une impulsion extérieure, selon les lois de l'électromagnétisme classique. Ces oscillations des électrons sont équivalentes à des courants alternatifs de très haute fréquence et produisent

un rayonnement d'ondes électromagnétiques dans l'espace. On avait ainsi une explication assez raisonnable des propriétés connues de la matière. Malheureusement il se trouve que le modèle proposé par J.J. Thomson ne s'applique pas à la structure atomique. L'observation de la diffusion des particules α (atomes d'hélium totalement ionisés) par une feuille de métal mince indique en effet, comme l'a démontré Rutherford, l'existence au sein de la matière de *noyaux* énormément denses, de rayon inférieur à 1/10.000 du rayon de l'atome, contenant les charges positives et pratiquement toute la masse de l'atome. Cette découverte a conduit Rutherford à proposer le modèle de l'atome «nucléaire» (1911) constitué d'un noyau dense, chargé positivement, autour duquel tournent les électrons négatifs à la manière des planètes autour du soleil (fig. 1). L'atome de Rutherford est donc essentiellement *vide* puisque les électrons qui occupent le volume de l'atome n'ont qu'une masse négligeable, environ 1/4000 de la masse du noyau. Le noyau lui-même n'occupe qu'une fraction infime du volume atomique.

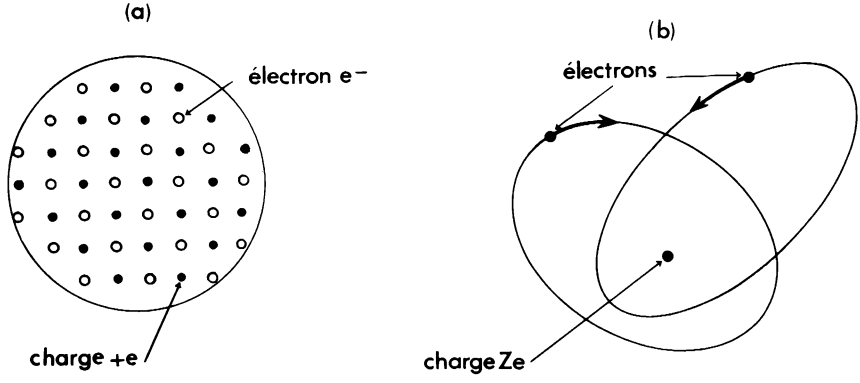


FIGURE 1

Comparaison des modèles d'atome de J. J. Thomson (a) et Rutherford (b).

Il faut bien comprendre que ce modèle de Rutherford est absolument incompatible avec les lois de l'électromagnétisme classique. En effet, les électrons «planétaires» ne restent écartés du noyau que parce qu'ils sont en mouvement: il n'existe pas d'état stable dans lequel les électrons seraient immobiles, sauf effondrement total de l'atome sur le noyau bien entendu. Suivant la théorie électromagnétique classique, les électrons devraient alors rayonner en permanence des ondes électromagnétiques et perdre continuellement leur énergie. On sait bien, par exemple, qu'un courant alternatif d'électrons dans une antenne émet des ondes électro-

magnétiques comme le démontrent les expériences de Hertz et la radiodiffusion. Un phénomène analogue devrait donc se produire pour les électrons tournant autour d'un noyau. Or il n'en est rien: les atomes ont apparemment un état d'équilibre dans lequel ils n'émettent aucun rayonnement.

L'introduction de la mécanique quantique explique ce paradoxe. Nous avons vu qu'une particule (électron) placée dans un puits de potentiel (ici le potentiel électrique du noyau chargé positivement) ne peut suivre que certains mouvements bien déterminés formant une suite d'états différents avec des niveaux d'énergie discrets. Parmi tous les mouvements possibles, celui dont l'énergie est la plus basse (état de base) est un état *absolument stable* dans lequel l'atome peut demeurer indéfiniment sans perdre d'énergie par rayonnement.

1.2. Théorie de la diffusion des particules α par les atomes

1.2.1. THÉORIE CLASSIQUE DES COLLISIONS

Admettons comme hypothèse de travail que l'atome est constitué d'un noyau massif portant une charge électrique positive Ze, et de Z électrons extrêmement légers tournant autour du noyau à une distance de l'ordre de 1 Å(10^{-10} m). Une particule α de masse m, animée d'une grande vitesse $\mathbf{v}_0$ et approchant de l'atome est soumise aux forces électrostatiques exercées par les électrons et le noyau.

En fait, l'interaction avec les électrons ne perturbe pratiquement pas la trajectoire de la particule α qui est considérablement plus lourde: sa masse est de l'ordre de 10^4 masses électroniques. Par contre, la particule α est sensiblement plus légère que le noyau d'un élément lourd comme l'argent ou l'or et la répulsion électrostatique entre sa charge $2e$ et la charge Ze du noyau peut altérer la trajectoire relative des deux corps.

Les particules α dont il est question ici sont des particules lourdes et animées d'une très grande vitesse. Leur quantité de mouvement mv est donc très grande et leur longueur d'onde de de Broglie λ extrêmement petite, d'après la relation:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

A l'échelle de λ, le potentiel électrostatique (coulombien) du noyau peut être considéré comme lentement variable au sens de la mécanique quantique. Nous sommes donc dans les conditions où la mécanique classique constitue une excellente approximation de la mécanique quantique (principe de correspondance). On pourra traiter ce problème particulier de la collision d'une particule α avec un noyau en utilisant les lois de la mécanique classique sans erreur appréciable.

En négligeant le recul du noyau supposé beaucoup plus lourd que la particule α, on écrira les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement classiques sous la forme:

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{2Ze^2}{r} = \frac{1}{2}mv_0^2 \tag{1}$$

$$r^2\frac{d\theta}{dt} = v_0 p \tag{2}$$

où r, θ sont les coordonnées polaires de la particule α par rapport au noyau et p, le *paramètre d'impact* (fig. 2). Exprimant la vitesse v en fonction de dr/dt et $d\theta/dt$ il vient:

$$v^2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 = \left[\left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2 + r^2\right]\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2$$

soit en remplaçant $d\theta/dt$ par son expression tirée de (2):

$$v^2 = v_0^2 p^2\left[\frac{1}{r^4}\left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\right]$$

Portant ceci dans la relation (1) il vient:

$$\frac{1}{r^4}\left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2 + \frac{1}{r^2} = \frac{1}{p^2} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{4Ze^2}{mv_0^2 p^2 r} \tag{3}$$

Il est pratique pour résoudre cette équation de poser:

$$\frac{1}{r} = u, \qquad \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 mv_0^2} = q$$

Le paramètre q a la dimension d'une longueur. Dans le cas d'une particule α de 5 MeV diffusée par un atome d'uranium par exemple:

$$Z = 92$$

$$e = 1{,}6\times 10^{-19}\ \text{Coulomb}$$

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = 5\ \text{MeV} = 8\times 10^{-13}\ \text{Joule}$$

$$q = 10^{-14}\ m$$

Revenant à l'équation (3) nous écrivons donc:

$$\left(\frac{du}{d\theta}\right)^2 + u^2 = \frac{1}{p^2}(1-2qu) \tag{4}$$

Dérivons par rapport à θ:

$$2\frac{du}{d\theta}\left[\frac{d^2u}{d\theta^2}+u\right] = -\frac{2q}{p^2}\frac{du}{d\theta}$$

$$\frac{d^2u}{d\theta^2}+u = -\frac{q}{p^2}$$

La solution de l'équation du premier ordre (4) peut être cherchée parmi les solutions de cette équation du second ordre soit:

$$u = -\frac{q}{p^2}+A\cos\theta+B\sin\theta$$

On peut toujours s'arranger par un choix convenable de l'origine des angles θ, pour annuler le coefficient B de $\sin\theta$. Portant la solution ainsi simplifiée dans (4), nous obtenons après quelques arrangements:

$$B = 0$$

$$A^2 = \frac{p^2+q^2}{p^4}$$

et finalement:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{p^2}(\sqrt{p^2+q^2}\cos\theta - q) \qquad (5)$$

1.2.2. DISTRIBUTION ANGULAIRE DES PARTICULES DIFFUSÉES

La relation (5) est l'équation polaire d'une trajectoire hyperbolique dont le foyer O est le noyau lourd considéré comme un centre répulsif immobile. On appelle déviation l'angle $\phi = \pi - 2\theta_0$ entre la vitesse $\mathbf{v}_0$ de la particule α

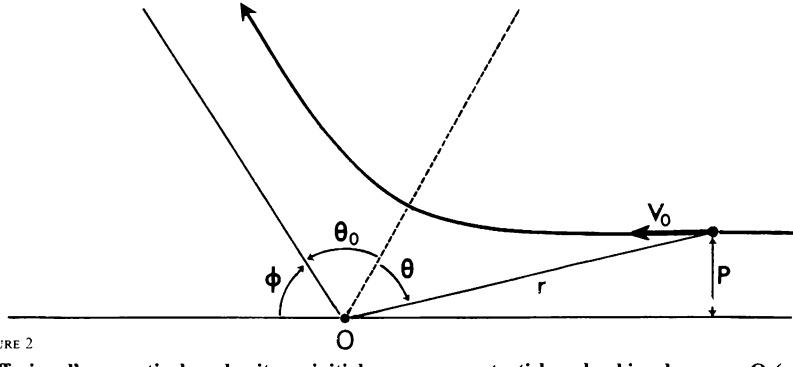


FIGURE 2

Diffusion d'une particule α de vitesse initiale v_0 par un potentiel coulombien de source O (noyau infiniment lourd).

incidente et la direction de son mouvement lorsqu'elle s'éloigne indéfiniment après la collision. Ces directions sont celles des asymptotes de l'hyperbole (fig. 2) que l'on déduit immédiatement de (5) en faisant tendre r vers l'infini:

$$\cos \theta_0 = \sin \frac{\phi}{2} = \frac{q}{\sqrt{p^2+q^2}} \tag{6}$$

Il y a donc une correspondance bi-univoque entre le paramètre d'impact p et l'angle de déviation (fig. 3). Toute particule incidente dont le paramètre d'impact est compris entre p et $p+dp$ se retrouve donc après la collision dans l'angle solide $d\Omega$ compris entre les déviations ϕ et $\phi+d\phi$:

$$d\Omega = 2\pi \sin \phi \, d\phi$$

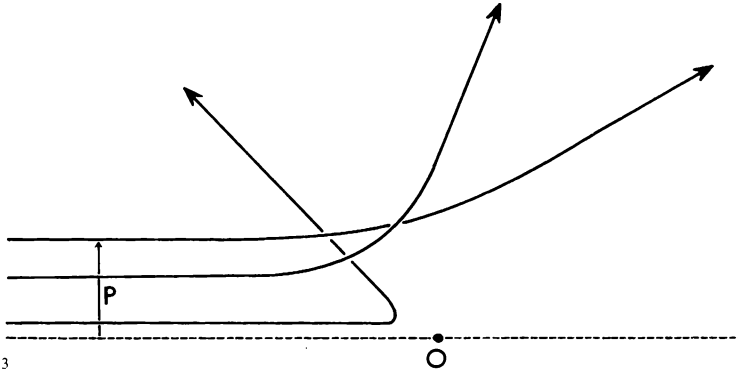


FIGURE 3

Correspondance entre le paramètre d'impact et l'angle de déviation.

En admettant que le flux de particules incidentes est uniforme et vaut Φ_0 par unité de surface perpendiculaire à la direction incidente, le flux $d\Phi$ de particules dont le paramètre d'impact est compris entre p et $p+dp$ est:

$$d\Phi = 2\pi p dp \Phi_0$$

De (6) on déduit:

$$\operatorname{cotg} \frac{\phi}{2} = \frac{p}{q}$$

Soit, au signe près:

$$\frac{d\phi}{2 \sin^2 \frac{\phi}{2}} = \frac{dp}{q}$$

Donc:

$$d\Phi = 2\pi q^2 \Phi_0 \operatorname{cotg} \frac{\phi}{2} \cdot \frac{d\phi}{2 \sin^2 \frac{\phi}{2}} = \frac{q^2 \Phi_0}{4 \sin^4 \frac{\phi}{2}} \cdot 2\pi \sin \phi \, d\phi$$

Ceci constitue la loi de diffusion de Rutherford.

$$\frac{d\Phi}{d\Omega} = \Phi_0 \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 m^2 v_0^4} \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\phi}{2}} \tag{7}$$

1.2.3. DISTANCE D'APPROCHE DE LA PARTICULE

La distance d'approche minimum D sur une trajectoire donnée dépend du paramètre d'impact, donc de l'angle de déviation après la collision. Si la déviation est $\pi/2$ par exemple on a:

$$\sin \frac{\phi}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$p = q$$

Le point d'approche maximum a pour coordonnée polaire $\theta = 0, r = D$ soit:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{q}(\sqrt{2}-1)$$

$$D \simeq 2{,}5\, q$$

La théorie de Rutherford permet donc de tester l'exactitude de l'hypothèse nucléaire jusqu'à une distance de l'ordre de quelques 10^{-14} m(10^{-4}Å). Si le potentiel rencontré par la particule α différait sensiblement du potentiel coulombien, la probabilité de diffusion $d\Phi/d\Omega$ divergerait très rapidement de la loi en $(\sin \frac{\phi}{2})^{-4}$. Nous allons voir qu'il n'en est rien.

Exercice: Montrer que la distance d'approche minimum est sensiblement égale à $(p+q)$ lorsque le paramètre d'impact p est beaucoup plus grand que q.

1.3. Résultats expérimentaux

Différents éléments radioactifs comme le Polonium (Po^{210}) peuvent être utilisés comme sources de particules α de haute énergie (plusieurs MeV). Ces particules sont détectables par les *scintillations* qu'elles produisent en traversant un écran de sulfure de zinc par exemple.

Si on détermine un jet cylindrique de particules α par une série de diaphragmes convenablement placés (fig. 4) on trouve que les scintillations sont localisées dans une tache lumineuse qui est l'intersection du jet cylindrique avec l'écran. Si on interpose en outre une mince feuille de métal sur le trajet du faisceau, la luminescence devient diffuse: une certaine proportion des particules incidentes est diffusée autour de la direction initiale du jet. Geiger et Marsden ont étudié la distribution angulaire des particules α diffusées après collision avec un atome de la cible, en comptant le nombre de particules reçues par un détecteur mobile autour de la cible.

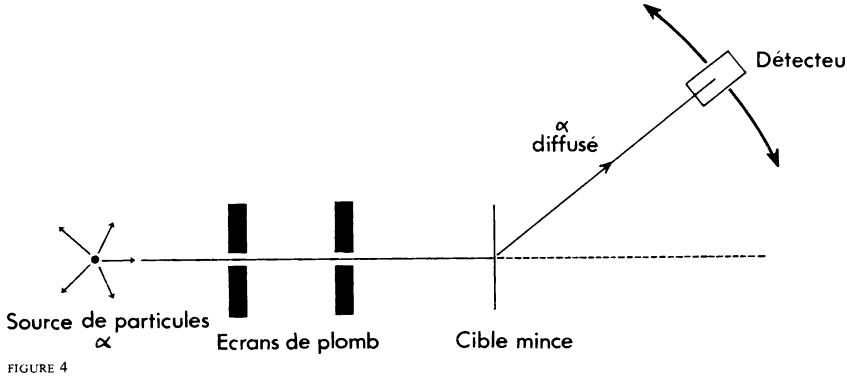


FIGURE 4

Dispositif expérimental de Geiger et Marsden pour étudier la diffusion des particules α.

Les mesures faites pour des angles de diffusion très différents, de quelques degrés à plus de 90° concordent exactement avec la loi de Rutherford (7) alors que le flux $d\Phi/d\Omega$ varie d'un facteur 10^4 d'une valeur extrême à l'autre (fig. 5).

En outre, Geiger et Marsden vérifient que le nombre de particules diffusées, dans des conditions géométriques données, est sensiblement proportionnel au nombre d'atomes diffusants placés devant le faisceau de particules α, c'est-à-dire proportionnel à l'épaisseur de la cible, comme on l'attend d'un phénomène d'échelle beaucoup plus petite que les distances interatomiques. La collision d'une particule α avec un noyau de la cible n'est pas affectée par les atomes voisins et la probabilité de collisions multiples est négligeable dans une feuille mince.

Enfin, Geiger et Marsden montrent que la diffusion est proportionnelle au carré du nombre atomique Z qu'ils trouvent sensiblement égal à la moitié de la masse atomique A des atomes de la cible.

Ces expériences démontrent l'existence d'un noyau atomique de rayon inférieur à quelques 10^{-14} m. En effet, jusqu'à une distance de l'ordre

de 3×10^{-14} m du centre, la diffusion des particules α ne s'écarte en rien de celle d'un potentiel électrostatique coulombien. Le noyau contient la quasi-totalité de la masse de l'atome et porte une charge électrique Ze compensant exactement la charge des Z électrons gravitant autour de lui. L'existence même de tels atomes stables est une preuve de la quantification des états de mouvement des électrons planétaires.

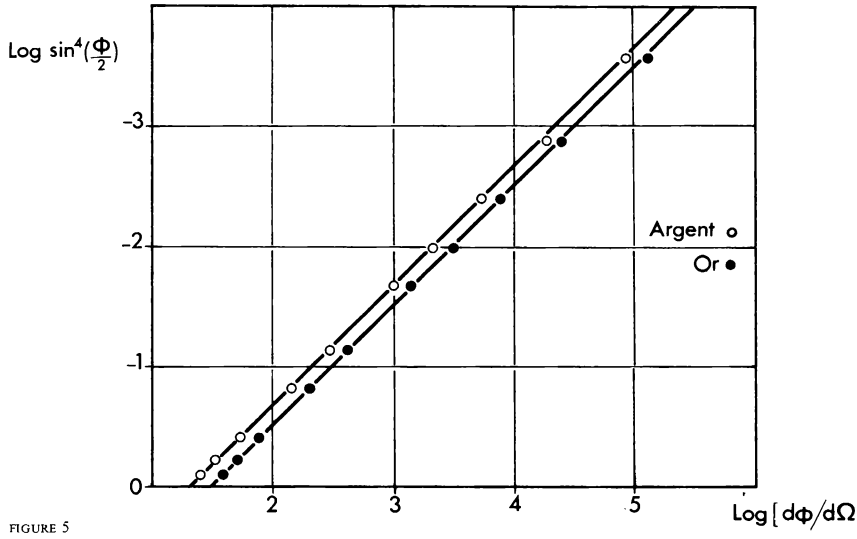


FIGURE 5

Résultats expérimentaux de Geiger et Marsden: taux de comptage des particules diffusées en fonction de la déviation.

2. Etats quantifiés d'un atome

Description quantique d'un atome 2.1.

Etudier les mouvements relatifs de Z électrons en tenant compte de leurs interactions mutuelles (électrostatiques) et de l'attraction du noyau, n'est pas tâche facile. En fait, ce problème n'a reçu une solution rigoureuse que dans les cas les plus simples, l'atome d'hydrogène et l'atome d'hélium contenant un et deux électrons, respectivement. Pour les autres atomes, on se contente de méthodes approximatives qui consistent en général à remplacer par une sorte de moyenne le potentiel électrostatique créé par tous les électrons sauf un et à calculer seulement le mouvement du dernier électron dans le potentiel moyen.

Nous avons vu qu'un électron dans une boîte rectangulaire peut prendre seulement certains états de mouvements bien déterminés et numérotés par trois indices entiers. On trouve de même que l'état de mouvement d'un électron autour du noyau appartient à une suite d'états discrets déterminés entièrement par l'expression de l'énergie potentielle $V(\mathbf{r})$ de l'électron dans l'atome. Ces états de mouvement possibles sont classés par trois indices ou *nombres quantiques* n, l, m.

Le nombre quantique *principal* n peut être associé de façon qualitative à la distance de l'électron au centre de l'atome (d'autant plus grande que n est grand). Le nombre n prend toutes les valeurs positives entières 1, 2, 3 ... etc.
Le nombre quantique *orbital* l est associé au moment cinétique de l'électron par rapport au centre de l'atome ou *moment cinétique orbital*. Le nombre l peut prendre toutes les valeurs entières de 0 à $(n-1)$.
Le nombre quantique *magnétique* m est associé à l'orientation du moment cinétique orbital par rapport à un axe de référence tel que la direction d'un champ électrique ou magnétique. Le nombre m prend toutes les valeurs entières négatives, positives ou nulle entre $-l$ et $+l$.

A chaque état de mouvement de l'électron autour du noyau correspond une valeur discrète de l'énergie du système c'est-à-dire un *niveau d'énergie de l'atome*. L'ensemble de ces niveaux d'énergie constitue une suite dénombrable de valeurs discrètes ou spectre d'énergie de l'atome. Parmi ces différents états, celui dont l'énergie est la plus basse est *l'état de base* absolument stable par définition. Les autres états sont des états excités. Les nombres quantiques n, l, m, permettent de classer les différents états excités d'un atome suivant une nomenclature propre aux spectroscopistes. Quelle que soit la valeur du nombre quantique principal, on définit:

$$\begin{aligned} &\textit{Etat } s\text{: } l = 0 \\ &\textit{Etat } p\text{: } l = 1 \\ &\textit{Etat } d\text{: } l = 2 \\ &\textit{Etat } f\text{: } l = 3 \end{aligned}$$

Le nombre quantique principal n est indiqué sous forme numérique. Ainsi, l'état de base de l'atome d'hydrogène est l'état $1s$ ($n = 1$, $l = 0$). Les premiers états excités sont les états $2s$ et $2p$ ($n = 2$, $l = 0$ et 1 respectivement).

Un atome perturbé par une cause extérieure peut subir une *transition* de l'état de base E_1 à un état excité E_2 en absorbant une énergie d'excitation égale à la différence $(E_2 - E_1)$. Inversement, un atome excité peut retomber

dans l'état de base ou dans un état intermédiaire en restituant l'énergie correspondante par *l'émission d'un photon:*

$$h\nu = E_2 - E_1$$

La fréquence associée au photon émis par un atome excité est proportionnelle à la différence des deux niveaux d'énergie discrets entre lesquels se produit la transition.
L'analyse spectrale de la lumière émise par les atomes excités montre donc un *spectre de raies* monochromatiques, correspondant à des variations d'énergie caractéristiques et bien déterminées pour un atome donné.

2.2. Quantification des niveaux d'énergie

2.2.1. EXPÉRIENCE DE FRANCK ET HERTZ

Une façon pratique d'exciter un atome pour le faire passer à un niveau d'énergie supérieur, consiste à le bombarder avec des électrons convenablement accélérés par une différence de potentiel électrique. Ce processus est exactement la cause de la luminescence d'une décharge électrique dans un gaz raréfié. En 1914, Franck et Hertz étudiant ce processus d'excitation de la vapeur de mercure (fig. 6) trouvent que des électrons accélérés par une différence de potentiel de 4,9 volts ou plus (mais pas moins) peuvent exciter l'émission de la lumière monochromatique:

$$\lambda = 2536\,\text{Å}$$

caractéristique de l'atome de mercure. Or, l'énergie de ces photons est:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 7{,}83 \times 10^{-19}\ \text{Joule} = 4{,}9\ \text{eV}$$

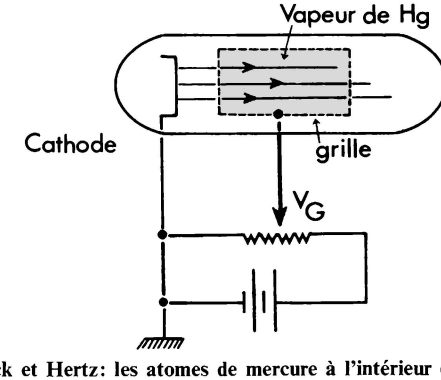


FIGURE 6

Expérience de Franck et Hertz: les atomes de mercure à l'intérieur de la grille sont excités par l'impact des électrons accélérés par le potentiel V_g.

Interprétation

(a) Un atome de mercure est normalement dans l'état de base E_1 et ne rayonne pas.

(b) La collision d'un électron avec un atome est nécessairement *élastique* si l'énergie cinétique de l'électron n'est pas au moins égale à la différence entre l'état de base et le premier niveau excité E_2. Cette différence $(E_2 - E_1)$ est le potentiel d'excitation de l'atome soit 4,9 volts pour le mercure.

(c) Si l'énergie des électrons incidents est égale ou supérieure au potentiel d'excitation, la collision peut devenir *inélastique*, l'électron cédant une partie de son énergie à l'atome qui passe de l'état de base E_1 au niveau excité E_2.

(d) L'atome excité est instable et retourne finalement à l'état de base en émettant un *photon*:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Aussi, quelle que soit l'énergie des électrons incidents (supérieure à 4,9 volts) la lumière émise est toujours la même. Sa longueur d'onde est caractéristique de l'atome de mercure. L'expérience de Franck et de Hertz constitue donc une preuve expérimentale directe de la quantification de l'énergie des atomes, c'est-à-dire de l'existence des *niveaux d'énergie discrets*.

2.2.2. NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

On donne ici à titre d'illustration et sans démonstration, les valeurs des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. L'équation de Schrödinger indépendante du temps avec un potentiel coulombien:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

est soluble pour certaines valeurs propes de l'énergie formant une suite discrète:

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)^2 n^2} \tag{8}$$

Ces valeurs propres ne dépendent que du seul nombre quantique n: ceci est une propriété particulière du potentiel en $1/r$ qui ne s'applique pas aux autres atomes (l'énergie d'un état dépend en général des nombres quantiques n et l). Numériquement, on a:

$$E_n = -\frac{13{,}6}{n^2}\,(\text{eV})$$

Ces niveaux forment une suite infinie convergeant vers la limite $E_\infty = 0$ lorsque n tend vers l'infini (Tableau I). L'énergie d'*ionisation* est l'énergie

qu'il faut fournir à un atome d'hydrogène au repos pour arracher l'électron de l'ion H^+ (proton):

$$E_\infty - E_1 = 13{,}6 \text{ eV}$$

Tableau I

Niveau	Energie	Potentiel d'excitation	Longueur d'onde
$n = 1$	$-13{,}58$ Volts	—	—
2	$-3{,}39$	10,19 Volts	1.216 Å
3	$-1{,}51$	12,07	1.025
4	$-0{,}85$	12,73	972
	...	...	...
∞	0	13,58	913

Les longueurs d'onde mentionnées sont celles des photons émis lorsqu'un atome d'hydrogène excité retombe directement de l'état n à l'état de base ($n = 1$).

Cette suite de raies constitue la série de Lyman du spectre de l'hydrogène. La première raie $\lambda = 1216$ Å est $Ly\alpha$, la seconde $\lambda = 1025$ Å est $Ly\beta$, et ainsi de suite. Ces raies convergent vers la limite $\lambda = 913$ Å qui correspond à la recombinaison d'un électron libre avec un proton pour former un atome d'hydrogène dans l'état de base (fig. 7).

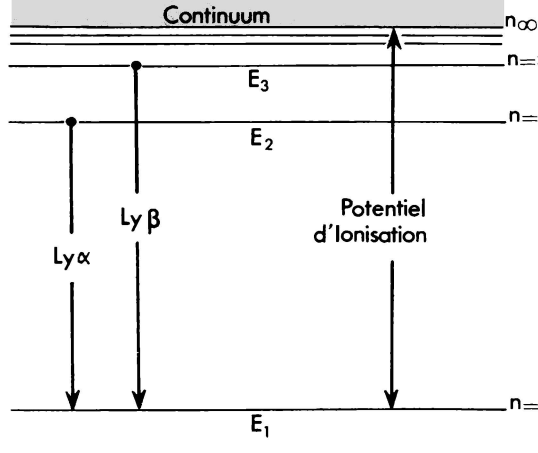


FIGURE 7

Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Rayon de Bohr

Si l'électron obéissait à la mécanique classique, sa trajectoire autour du noyau pourrait être une orbite circulaire de rayon a.
Sur une telle trajectoire l'attraction électrostatique électron-proton compense exactement la force centrifuge c'est-à-dire:

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a^2} = \frac{mv^2}{a}$$

d'où

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)2a}$$

L'énergie potentielle d'une charge $-e$ placée à la distance a d'une charge $+e$ est d'autre part:

$$V(a) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a}$$

L'énergie totale de l'atome est donc:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(a) = -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)2a}$$

On sait d'autre part (mécanique quantique) que l'énergie de l'état de base est donnée par (8). En comparant ces deux expressions, nous trouvons le *rayon de Bohr* a de l'atome hydrogène:

$$a = -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)2E_1} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

Numériquement le rayon de Bohr vaut:

$$a \simeq 0{,}53 \text{ Å}$$

Le diamètre d'un atome d'hydrogène est donc de l'ordre de 1 Å (10^{-10} m). Il est intéressant de noter que l'on serait arrivé au même résultat en appliquant le *principe d'incertitude de Heisenberg*. On déduit en effet de (8) la quantité de mouvement **p** de l'électron tournant autour du noyau. Comme **p** change constamment de direction, l'incertitude Δp sur cette quantité est de l'ordre de p c'est-à-dire:

$$\Delta p \simeq \sqrt{2mE_1} = \frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}$$

La position de l'électron peut alors être fixée avec une incertitude minimum:

$$\Delta x \simeq \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

Cette incertitude fixe l'ordre de grandeur de la dimension de l'atome. Elle est effectivement égale au rayon de Bohr a.

2.2.3. RÉSONANCE OPTIQUE

La transition d'un atome du niveau E_1 à un niveau d'énergie supérieur E_2 peut également être produite par l'absorption d'un *photon*:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

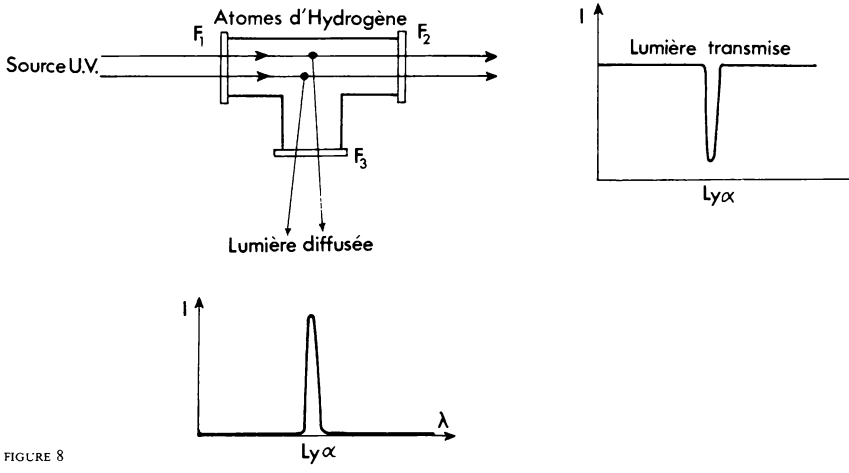


FIGURE 8

Résonance optique de l'hydrogène atomique: caractéristiques spectrales des lumières transmise et diffusée.

C'est exactement le phénomène inverse de l'émission lumineuse qui produit le spectre de raies: un atome absorbe sélectivement le rayonnement monochromatique qu'il est susceptible d'émettre (après excitation).
Considérons par exemple le dispositif de la figure 8: une cuve en T avec trois fenêtres, contenant une vapeur atomique. L'expérience peut être réalisée avec de l'hydrogène atomique fabriqué à l'intérieur de la cuve en décomposant l'hydrogène moléculaire sur un filament chauffé au rouge. Dans ce cas, *la lumière de résonance* ($Ly\alpha$) appartient au domaine ultraviolet lointain et les fenêtres transparentes sont des cristaux tels que le fluorure de Lithium. Supposons l'hydrogène illuminé par un faisceau bien parallèle de lumière blanche (spectre continu) entrant par la fenêtre F_1. Les atomes absorbent sélectivement le rayonnement dont la longueur d'onde coïncide avec une raie du spectre de l'hydrogène, $Ly\alpha$ par exemple. Le spectre de la lumière qui sort de la fenêtre F_2 après avoir traversé la cuve présente donc une *raie d'absorption* pour la longueur d'onde $Ly\alpha$. L'absorption est d'autant plus intense que la concentration d'hydrogène atomique est grande.

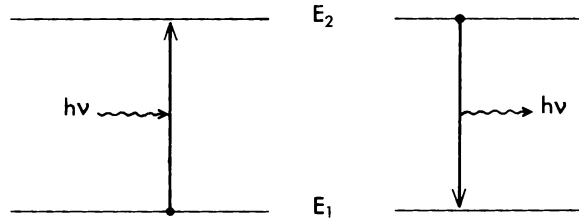


FIGURE 9

Principe du phénomène de résonance optique: absorption puis ré-émission d'un photon $h\nu = E_2 - E_1$.

Par ailleurs, chaque photon absorbé a produit la transition d'un atome d'hydrogène au premier état excité E_2. Ces atomes excités retombent bientôt dans l'état de base E_1 en émettant un photon $Ly\alpha$ (fig. 9). Le processus d'absorption et réémission de photons $Ly\alpha$ est considérablement plus efficace que la diffusion électronique ordinaire (diffusion de Rayleigh).

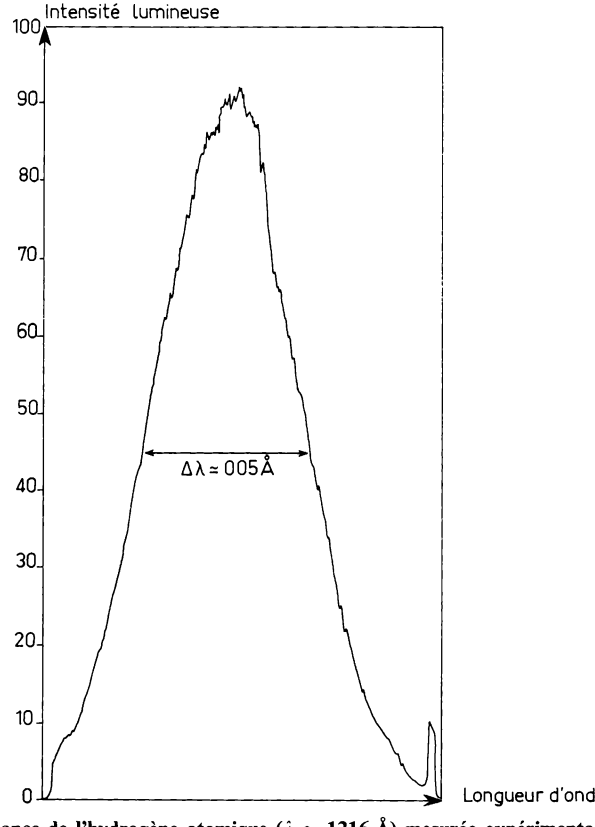


FIGURE 10

Forme de la raie de résonance de l'hydrogène atomique ($\lambda \simeq 1216$ Å) mesurée expérimentalement.

Tout se passe comme si le rayonnement $Ly\alpha$ excitait la résonance du système électron-proton à cette fréquence particulière: c'est pourquoi ce phénomène est connu sous le nom de *résonance optique*. On observe en F_3 la lumière de résonance, diffusée sélectivement par l'hydrogène atomique. La lumière de résonance émise par des atomes d'hydrogène en équilibre avec un gaz froid (hydrogène moléculaire) est presque parfaitement monochromatique contrairement à la lumière émise par la source excitatrice (lampe à décharge ou arc). On a représenté ci-contre la forme du spectre de la lumière de résonance de l'hydrogène obtenue avec un spectrographe à réseau de résolution 1/50 Å (fig. 10).

2.3. Quantification du moment cinétique orbital

2.3.1. MOMENT MAGNÉTIQUE ORBITAL DE L'ÉLECTRON

Supposons pour simplifier que l'électron suit une trajectoire circulaire de rayon r autour du noyau avec une vitesse v. Ce mouvement est équivalent à un courant électrique d'intensité i dans une spire circulaire de même rayon:

$$i = \frac{dq}{dt} = -\frac{ev}{2\pi r}$$

A un tel courant est associé un moment magnétique **M**, perpendiculaire à la spire (fig. 11) et de module:

$$M = iS = -\frac{\pi r^2 ev}{2\pi r} = -\frac{evr}{2}$$

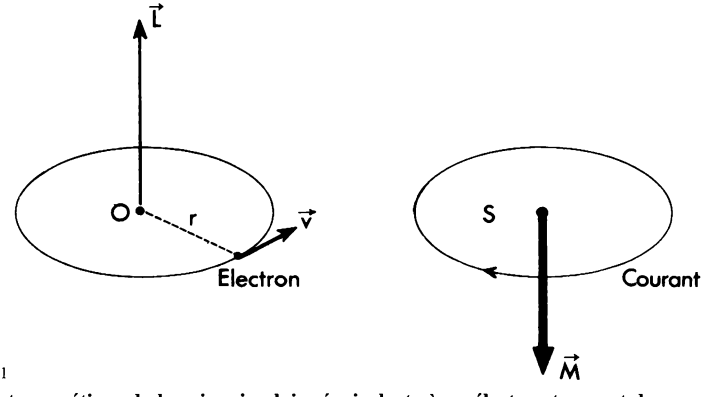


FIGURE 11

Moment magnétique de la spire circulaire équivalente à un électron tournant dans un atome.

D'autre part, le moment cinétique orbital de l'électron de masse m_e est:

$$L = m_e rv$$

Le moment magnétique **M** est donc antiparallèle et proportionnel au moment cinétique **L** de l'électron:

$$\mathbf{M} = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{L} \tag{10}$$

La constante de proportionnalité $e/2m_e$ est le *rapport gyromagnétique* du mouvement orbital de l'électron. Cette relation (10) est démontrée ici dans un cas particulier seulement. Mais elle traduit, en fait, une propriété géométrique tout à fait générale du champ magnétique et reste valable également en mécanique quantique quel que soit le mouvement orbital de l'électron.

Energie dans un champ magnétique statique

Supposons cette spire circulaire placée dans un champ magnétique statique **B**, parallèle à l'axe *Oz* par exemple. En appliquant le théorème de Maxwell, nous trouvons que le travail dW des forces électromagnétiques qui s'exercent sur la spire au cours d'un déplacement quelconque est:

$$dW = id\Phi = id(\mathbf{B}\cdot\mathbf{S})$$

où **S** est le vecteur normal au plan de la spire, de module égal à l'aire de la spire. Si le champ magnétique est *uniforme* ($\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$) le travail des forces électromagnétiques est nul au cours d'une translation, mais pas au cours d'une rotation $d\theta$ (fig. 12). En effet:

$$d(\mathbf{B}_0\cdot\mathbf{S}) = d(B_0 S\cos\theta) = -B_0 S\sin\theta\, d\theta$$

d'où:

$$dW = -iB_0 S\sin\theta\, d\theta = -MB_0\sin\theta\, d\theta = \Gamma d\theta$$

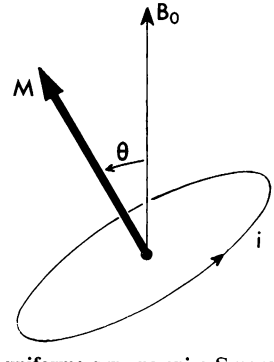


FIGURE 12

Action d'un champ magnétique uniforme sur une spire S parcourue par un courant i.

L'ensemble des forces électromagnétiques est alors équivalent à un couple de moment:

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_0$$

Si le champ magnétique n'est *pas uniforme* les forces électromagnétiques ont une résultante non nulle **F**. Pour une translation dz parallèle à **B** on trouve en effet:

$$dW = id(\mathbf{B}\cdot\mathbf{S}) = iS \cos\theta \frac{\partial B}{\partial z} dz = F\, dz$$

d'où

$$F = M_z \frac{\partial B}{\partial z} \tag{11}$$

en introduisant la composante M_z du moment magnétique **M** suivant Oz.

2.3.2. PRÉCESSION DE LARMOR

Un atome de moment cinétique **L** dans un champ magnétique uniforme $\mathbf{B}_0$, est soumis à un couple:

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_0 = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \wedge \mathbf{B}_0$$

Le théorème du moment cinétique (voir cours de Mécanique)

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{\Gamma}$$

permet d'écrire les trois équations simultanées:

$$\begin{aligned} \frac{dL_x}{dt} &= \omega L_y \\ \frac{dL_y}{dt} &= -\omega L_x \\ \frac{dL_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \tag{12}$$

où L_x L_y et L_z sont les trois composantes du moment cinétique et ω la fréquence gyromagnétique:

$$\omega = \frac{eB_0}{2m_e} \tag{13}$$

En combinant les deux premières équations (12), on trouve:

$$L_x \frac{dL_x}{dt} + L_y \frac{dL_y}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (L_x^2 + L_y^2) = 0$$

et par suite:

$$L_x^2 + L_y^2 = L^2 \sin^2 \theta = \text{constante}$$
$$L_z = L \cos \theta = \text{constante}$$

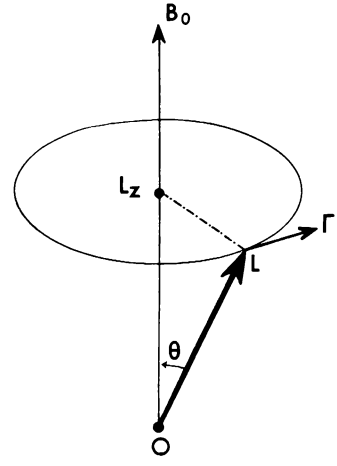


FIGURE 13

Précession de Larmor du moment cinétique d'un atome autour de la direction du champ statique $\mathbf{B}_o$.

Le mouvement consiste donc en une rotation *ou précession* du vecteur **L** autour de l'axe Oz portant le champ $\mathbf{B}_0$ (fig. 13). On voit immédiatement qu'une solution des équations (12) est:

$$L_x = L \sin \theta \quad \cos \omega t$$
$$L_y = L \sin \theta \quad \sin \omega t$$
$$L_z = L \cos \theta$$

La vitesse angulaire de la précession (précession de Larmor) est donc égale à la fréquence gyromagnétique ω.
Dans les cas pratiques (champ statique B_0 de l'ordre de 0.1 Tesla par exemple) la fréquence gyromagnétique appartient au domaine des « hyperfréquences », c'est-à-dire:

$$B_0 = 0{,}05 \text{ Testa}$$
$$e = 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$$
$$m_e = 0{,}91 \times 10^{-30} \text{ kg}$$
$$\omega/2\pi \simeq 1500 \text{ MHz}$$

Résonance magnétique

L'amplitude de la précession de Larmor est constante dans un champ statique mais peut varier (en général augmenter) si les atomes sont excités par un champ électromagnétique alternatif de fréquence égale à la fréquence gyromagnétique ω. Par suite, un ensemble d'atomes possédant un moment magnétique non nul *absorbe sélectivement* l'énergie d'une onde hyperfréquence accordée à la fréquence de Larmor. Cet effet est le phénomène de *résonance magnétique*; il permet de mesurer avec précision le rapport gyromagnétique.

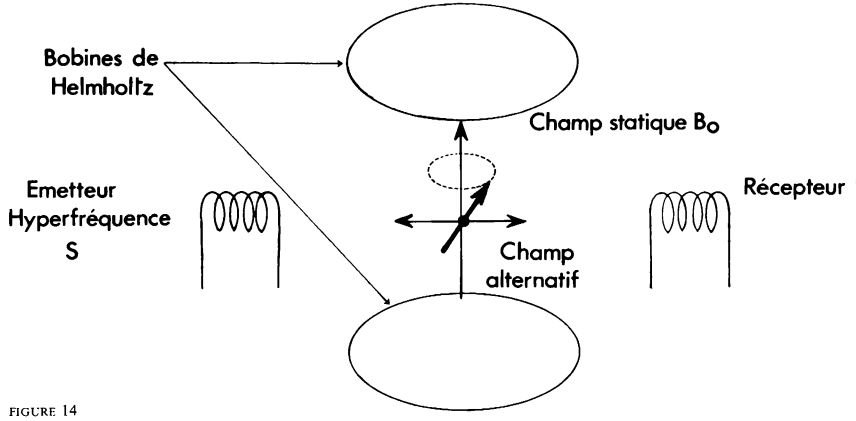


FIGURE 14

Précession autour du champ B_0 excitée par un champ électromagnétique hyperfréquence.

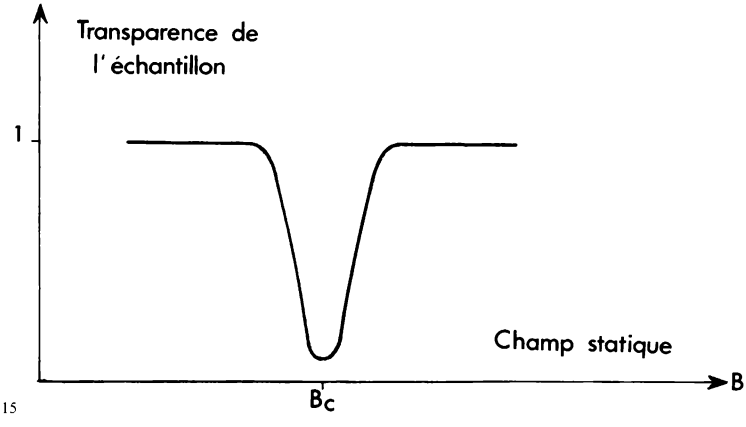


FIGURE 15

Exemple de résonance magnétique pour la valeur $B = B_c$ du champ statique, la fréquence du champ radioélectrique excitateur étant fixée.

On dispose généralement l'échantillon étudié au centre de deux bobines de Hemholtz produisant un champ statique B_0 uniforme réglable, entre une source S et un récepteur hyperfréquence R (fig. 14). S émet une onde radioélectrique de fréquence fixée en général. R reçoit ce rayonnement après traversée de l'échantillon. On fait varier le champ statique B_0 et on observe une atténuation sélective du signal pour la valeur B_c qui réalise l'accord (13) de l'onde hyperfréquence avec la fréquence gyromagnétique des atomes de l'échantillon (fig. 15).

2.3.3. EXPÉRIENCE DE STERN ET GERLACH

Cette expérience a été conçue en vue de vérifier l'existence d'états distincts de l'atome correspondant à des valeurs discrètes du moment magnétique, ou ce qui revient au même, du moment cinétique.

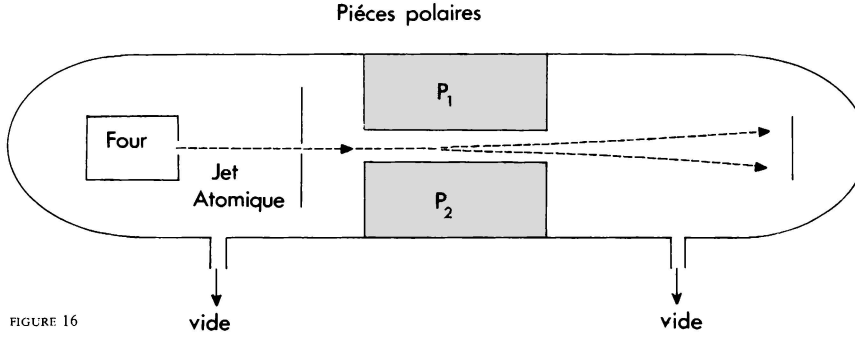


FIGURE 16

Dispositif expérimental de Stern et Gerlach (schématique).

Le dispositif expérimental comprend un four contenant une vapeur métallique (atomes d'Argent dans l'expérience originale) émettant un jet atomique plat et bien parallèle dans une enceinte vidée d'air (fig. 16). Ce jet d'atomes essentiellement monocenétiques traverse un *filtre magnétique* constitué par deux pièces polaires très dissymétriques P_1 et P_2 (fig. 17). Dans l'entrefer,

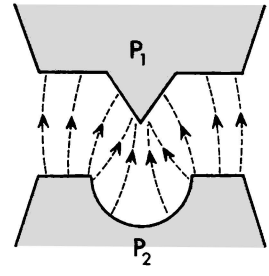


FIGURE 17

Coupe des pièces polaires P_1 et P_2 et carte schématique du champ magnétique dans l'entrefer.

les atomes rencontrent un champ statique inhomogène $\mathbf{B}(z)$ avec un fort gradient dB/dz. Ils sont donc soumis à une force proportionnelle à la composante M_z de leur moment magnétique (d'après l'expression 11). En l'absence de champ magnétique, le faisceau plat forme une trace linéaire sur un écran perpendiculaire. Si le moment magnétique $\mathbf{M}$ pouvait prendre des valeurs quelconques ou bien était orienté de façon quelconque par rapport au champ statique $\mathbf{B}$, on trouverait dans le jet atomique une distribution continue de valeurs M_z et le champ inhomogène produirait simplement un étalement du jet formant une tache diffuse. Or l'expérience montre qu'il n'en est rien: la tache n'est pas du tout étalée mais partagée en plusieurs composantes discrètes plus ou moins déviées vers le haut et vers le bas. Dans le cas des atomes d'argent la tache obtenue sur l'écran est séparée en deux traits symétriques (fig. 18).

FIGURE 18

Résultat de l'expérience de Stern et Gerlach: forme du jet atomique sans champ (a) et avec champ magnétique inhomogène (b).

Le résultat expérimental démontre qu'il n'existe pour les atomes du jet que *deux états possibles* dans le champ statique $\mathbf{B}$: un état avec un moment magnétique $M_z = +\mu$ et un état avec le moment opposé $M_z = -\mu$. Le moment magnétique et le moment cinétique d'un atome sont donc quantifiés.

2.3.4. RÉSULTATS DE LA THÉORIE QUANTIQUE DU MOMENT CINÉTIQUE

La théorie quantique du mouvement des électrons autour du noyau montre que le module du moment cinétique orbital du système est déterminé par le nombre quantique l:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$$

Le moment cinétique est donc nul pour les états s ($l = 0$) et augmente avec le nombre l. Par ailleurs, la projection L_z du moment cinétique orbital $\mathbf{L}$ est également quantifiée et déterminée par le nombre quantique m:

$$L_z = m\hbar$$

Pour une valeur de l donnée, le moment $\mathbf{L}$ ne peut donc prendre que certaines orientations spécifiées par rapport à l'axe Oz du champ magnétique. Pour $l = 1$ et $l = 2$ par exemple, les orientations possibles du moment cinétique sont représentées symboliquement par le schéma (fig. 19).

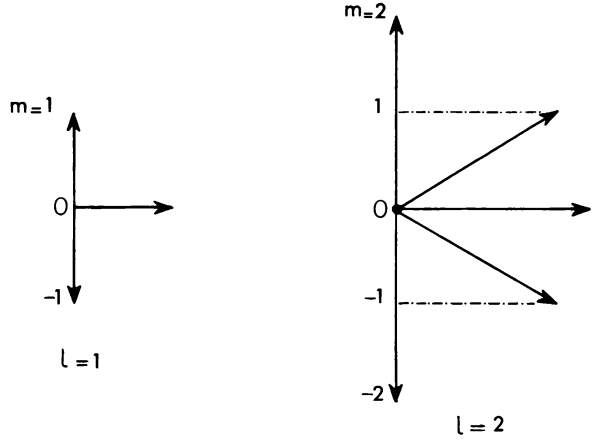


FIGURE 19

Schéma des différents états de moment cinétique orbital l = 1 et l = 2.

Il en résulte que la composante M_z du moment magnétique orbital est également quantifiée, le quantum de moment magnétique étant la quantité:

$$\mu_e = \frac{e\hbar}{2m_e} \tag{14}$$

ou magnéton de Bohr (de l'électron).

2.4. Spin de l'électron

2.4.1. MOMENTS CINÉTIQUE ET MAGNÉTIQUE DE SPIN

La comparaison entre les résultats de la théorie du mouvement orbital des électrons et les faits expérimentaux observés par Stern et Gerlach fait immédiatement apparaître une difficulté: on ne voit pas comment les atomes peuvent être partagés en *deux* catégories de moment magnétique $+\mu$ et $-\mu$. On aurait dû trouver soit *un* seul état ($l = 0$, $m = 0$) ou bien *trois* états distincts ($l = 1$, $m = 1,0$ et -1).
D'autres difficultés du même ordre concernant l'interprétation des spectres de raies des atomes conduisirent Uhlenbeck et Goudsmit à postuler l'existence d'un moment cinétique intrinsèque de l'électron ou *moment cinétique de spin* indépendant du mouvement orbital (1925).
Le moment cinétique de spin suit des règles de quantification analogues à celles du moment cinétique orbital avec cette différence que le *nombre*

quantique de spin s peut prendre des valeurs demi-entières ($s = {}^1/_2, {}^3/_2 \ldots$). Le spin de l'électron a la valeur:

$$s = \frac{1}{2}$$

La projection du moment cinétique intrinsèque de l'électron suivant un axe *Oz* peut prendre *deux* valeurs distinctes opposées:

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

et le moment magnétique intrinsèque également deux valeurs:

$$M_z = \pm \frac{e\hbar}{2m_e} = \pm \mu_e$$

car le rapport gyromagnétique pour le spin est e/m_e double du rapport correspondant pour le mouvement orbital. Lorsqu'un électron tourne autour d'un noyau, le moment cinétique intrinsèque ou spin **S** s'ajoute vectoriellement au moment cinétique orbital **L**.

2.4.2. NATURE PHYSIQUE DU SPIN

L'existence du spin de l'électron et les propriétés particulières de cette grandeur (valeurs demi-entières, rapport gyromagnétique e/m) trouvèrent une explication parfaitement cohérente dans la théorie relativiste de l'électron formulée par Dirac en 1928.

Contrairement à l'image suggérée par le nom même de spin (rotation) il est impossible d'interpréter le «moment cinétique intrinsèque» de l'électron comme l'effet d'une simple rotation de l'électron sur lui-même. L'existence du spin est liée à l'invariance relativiste de l'équation de mouvement de l'électron dont Dirac a prouvé qu'il existe simultanément *quatre solutions différentes* distinguées par leur charge électrique ($+e$ ou $-e$) et par leur spin ($+1/2$ ou $-1/2$).

Le spin apparaît ainsi comme une *nouvelle grandeur physique* caractéristique d'une particule au même titre que la charge électrique ou la masse. Pour illustrer ce point, nous reproduisons ci-dessous un tableau très abrégé des particules élémentaires connues (tableau II). A l'exception des photons et des mésons π, toutes les particules courantes ont un spin 1/2. La seule différence entre l'électron ordinaire et l'électron positif réside dans la charge électrique ($\pm e$). La seule différence entre un électron et un muon μ^+ ou μ^- réside dans la masse. De même les deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$ du spin permettent de distinguer deux états de l'électron e^- ou bien du muon μ^-, par exemple.

Tableau II

Particule	Symbole	Masse	Charge	Spin
Photon	γ	0	0	1
Neutrino	ν	0	0	$\uparrow$
Electrons	e^+	1	1	$\vert$
	e^-	1	-1	1/2
Muons	μ^+	207	1	$\vert$
	μ^-	207	-1	$\downarrow$
Mesons π	π^+	273	1	$\uparrow$
	π^0	264	0	0
	π^-	273	-1	$\downarrow$
Nucléons	p^+	1837	1	$\uparrow$ 1/2
	n^0	1839	0	$\downarrow$

Le proton p^+ et le neutron n^0 peuvent être considérés comme deux manifestations différentes de la même particule, le *nucléon*. Comme il y a quatre états de l'électron, il y a quatre états possibles du nucléon, de charge $+e$ (proton) ou 0 (neutron) et de spin $+1/2$ ou $-1/2$.

2.4.3. PRINCIPE D'EXCLUSION DE PAULI

Toutes les particules de spin 1/2 (et en général demi-entier) ont en commun une propriété fondamentale énoncée pour la première fois par Pauli pour l'électron:

Deux particules identiques de spin demi-entier ne peuvent pas coexister dans le même état quantique.

Cette propriété a de profondes conséquences sur la répartition des électrons dans un atome. Si les électrons n'obéissaient pas au principe d'exclusion, ils s'accumuleraient en effet dans le même état $1s$ ($n = 1$, $l = 0$) dont l'énergie est certainement la plus basse. Mais à cause du principe de Pauli,

deux électrons au plus peuvent occuper l'état quantique $1s$, le premier avec le spin $+1/2$ et le second avec le spin $-1/2$. Les autres électrons doivent donc occuper les niveaux d'énergie supérieurs et d'abord les états:

$$2s \quad (n = 2, l = m = 0)$$
$$2p \quad (n = 2, l = 1, m = 1, 0 \text{ et } -1)$$
$$3s \quad (n = 3, l = \text{m} = 0)$$

et ainsi de suite. Au fur et à mesure que ces couches successives se remplissent, on retrouve périodiquement les mêmes configurations électroniques extérieures et par conséquent, des propriétés physiques et chimiques semblables. L'exemple le plus frappant de cette périodicité découverte par Mendeleiev, est donné par la série des gaz rares Hélium ($Z = 2$), Néon ($Z = 10$), Argon ($Z = 18$), Krypton ($Z = 36$), Xénon ($Z = 54$), Radon ($Z = 86$).

Tous ces atomes ont en commun la même structure électronique externe à savoir une couche saturée par 2 électrons s ($l = 0$) et 6 électrons p ($l = 1$, $m = 1$, 0 et -1) sauf l'hélium saturé par 2 électrons s. En conséquence, ces éléments sont essentiellement inaptes à entrer dans des combinaisons moléculaires: ce sont des gaz inertes monoatomiques et particulièrement stables comme le montre le diagramme des potentiels d'ionisation des éléments (fig. 20).

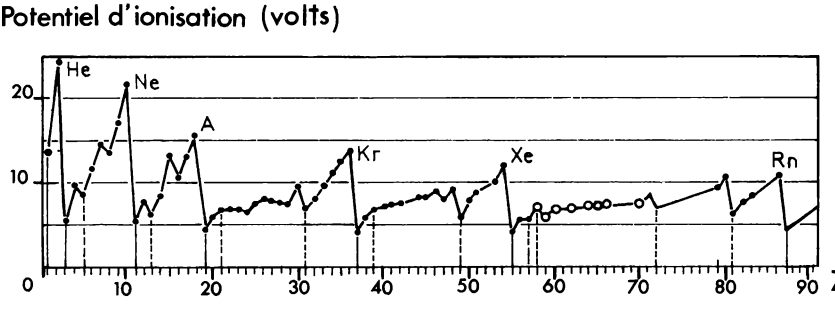


FIGURE 20

Diagramme du potentiel d'ionisation des différents atomes en fonction du nombre atomique Z.

L'existence même de cette périodicité coïncidant parfaitement avec la succession des niveaux d'énergie quantifiées de l'atome est une *preuve* de la validité du principe d'exclusion pour les électrons.

3. Notions sur la constitution des noyaux atomiques

Bref bilan de la question 3.1.

Rutherford a prouvé l'existence de noyaux atomiques extrêmement petits où se trouvent concentrés la quasi-totalité de la masse de l'atome et une charge électrique Ze: Z est le nombre des électrons planétaires de l'atome ou *nombre atomique*.

Un ensemble de données expérimentales concernant les propriétés chimiques (valence), les spectres de raies d'émission, les spectres de rayons X des atomes, a permis de recenser et de classer 92 éléments stables distincts depuis l'hydrogène ($Z = 1$) jusqu'à l'uranium ($Z = 92$).

Faut-il donc supposer l'existence de 92 noyaux ou particules différents portant respectivement une charge électrique e, $2e$..... $92e$? Il est beaucoup plus tentant d'imaginer que les noyaux atomiques sont simplement des assemblages différents des mêmes pièces détachées ou *particules élémentaires*, comme le suggère la séquence des masses atomiques qui progresse au moins pour les éléments légers, par blocs de 1 atome-gramme d'hydrogène approximativement

$$\begin{aligned} \mathrm{H} &= 1{,}008\ \mathrm{g} \\ \mathrm{He} &= 4{,}003 \\ \mathrm{Li} &= 6{,}94 \\ &\cdots \end{aligned}$$

Mais pour progresser il fallait une preuve expérimentale du caractère composite des noyaux atomiques. Cette preuve a été fournie par Becquerel en 1896 avec la découverte de la *radioactivité* de l'uranium: pour la première fois on observait la transformation d'un élément chimique en un autre élément, contrairement au principe de conservation des éléments établi par Lavoisier. Aussi bien la radioactivité n'est pas une réaction chimique faisant intervenir seulement les électrons périphériques d'un atome mais une *réaction nucléaire* mettant en jeu des énergies incomparablement plus grandes.

A la suite de Becquerel, les Curie isolent de nouveaux éléments radioactifs, le radium et le polonium. Ces éléments se transforment l'un en l'autre par une série de désintégrations telles que:

$$\text{Radium} \rightarrow \text{Radon} \rightarrow \text{Polonium}$$

en perdant chaque fois une particule α c'est-à-dire un noyau d'hélium. Malgré son exceptionnelle stabilité, la particule α ne peut cependant pas être considérée comme le constituant ultime de la matière. Les masses atomiques des différents éléments ne sont pas des multiples de 4 grammes et en outre, on connaît plusieurs noyaux plus légers que le noyau d'hélium (hydrogène, hydrogène lourd ou deutérium...).

On pensa un moment que les noyaux étaient faits de protons et d'électrons mais cette hypothèse se heurte à de sérieuses difficultés. Le problème fut résolu par la découverte (Chadwick, 1932) du *neutron*, particule neutre de masse pratiquement identique à celle du proton:

$$\text{proton} \quad m_p = 1{,}6724 \times 10^{-27} \text{ kg}$$
$$\text{neutron} \quad m_n = 1{,}6747 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Neutrons et protons peuvent être éjectés à la suite de réactions nucléaires résultant de la collision de particules α avec la matière. Le neutron et le proton sont donc les constituants élémentaires du noyau ou *nucléons*. L'étude systématique de très nombreuses réactions nucléaires naturelles (radioactivité) ou induites par le bombardement de la matière avec des projectiles divers (particules α, neutrons, protons, photons γ...) a permis de dégager assez rapidement les caractéristiques essentielles des noyaux et d'ébaucher des *modèles* de leur structure interne. Ces modèles semi-empiriques n'ont toutefois reçu aucune justification théorique cohérente, car on s'est heurté à deux difficultés formidables:

(a) contrairement à l'atome, le noyau est une structure dont les éléments neutrons et protons interagissent entre eux très fortement. Il est possible d'envisager l'atome comme un système planétaire où la trajectoire d'un électron est assez peu perturbée par les électrons voisins. Cette approximation n'a aucune réalité physique dans un noyau où les particules sont très étroitement liées les unes aux autres: le problème dynamique *du mouvement collectif* de ces particules est extrêmement complexe et insoluble pour l'instant.

(b) l'interaction nucléaire entre les protons et les neutrons est si forte qu'il n'est pas vraiment valide de la décrire par une simple force ou par un «potentiel nucléaire». L'interaction nucléaire atteint la limite au-delà de laquelle le cadre géométrique (espace-temps) subit une profonde altération qui se traduit par la *création ou l'annihilation* de diverses particules élémentaires. C'est ainsi par exemple que des gerbes de particules nouvelles légères comme les mésons π et μ ou lourdes comme les hypérons Λ, Σ et Ξ, jaillissent du choc d'une particule de très haute énergie contre un noyau lourd. Cette gerbe de particules est créée par l'interaction nucléaire à partir de l'énergie cinétique de la particule incidente. A cause de ces propriétés «étranges» aucune expression simple de l'interaction nucléon-nucléon n'a pu être formulée.

Sans entrer dans ces difficultés, il a été possible d'expliquer et même de calculer approximativement les principales propriétés des noyaux à partir de considérations semi-empiriques très simples. Ces raisonnements sont fondés principalement sur une seule donnée expérimentale essentielle: la mesure précise de la *masse* des différents noyaux et des nucléons.

3.2.1. SPECTROGRAPHIE DE MASSE

Un spectrographe de masse (Aston, 1920) est un dispositif permettant de séparer différents ions suivant leur masse. Le principe de l'appareil est la double déflexion d'un jet d'ions par un champ électrique **E** et par un champ magnétique **B**, successivement. Le dispositif de déflexion électrostatique ou analyseur électrostatique est constitué par deux plaques formant un élément de condensateur cylindrique (fig. 21) de rayon moyen ρ. Un ion de masse M portant une charge électrique q traverse le condensateur en suivant une trajectoire circulaire de rayon ρ si la force centrifuge Mv^2/ρ équilibre exactement la force électrostatique qE c'est-à-dire:

$$\frac{Mv^2}{qE} = \rho \tag{17}$$

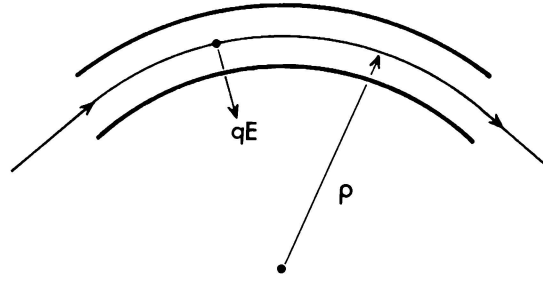


FIGURE 21

Déflexion électrostatique d'un ion dans un condensateur cylindrique.

L'analyseur magnétique est constitué par un puissant aimant avec un entrefer en forme de secteur circulaire (fig. 22). Cet aimant produit un champ magnétique **B** pratiquement uniforme dans l'entrefer et nul ailleurs. La trajectoire d'un ion dans l'entrefer est circulaire avec un rayon de courbure ρ' déterminé par la condition dynamique:

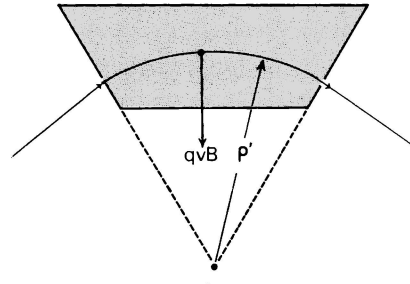


FIGURE 22

Déflexion électromagnétique d'un ion par un champ magnétique uniforme dans l'entrefer d'un aimant (grisé).

$$qvB = \frac{Mv^2}{\rho'}$$

$$\frac{Mv}{qB} = \rho' \tag{18}$$

En comparant (17) et (18) on voit que dans un jet d'ions de charge q, les particules qui traversent les deux analyseurs en suivant la trajectoire nominale définie par des valeurs bien déterminées de ρ et ρ' ont toutes la même vitesse v et *la même masse* M:

$$M = \frac{\rho'^2}{\rho} \cdot \frac{qB^2}{E}$$

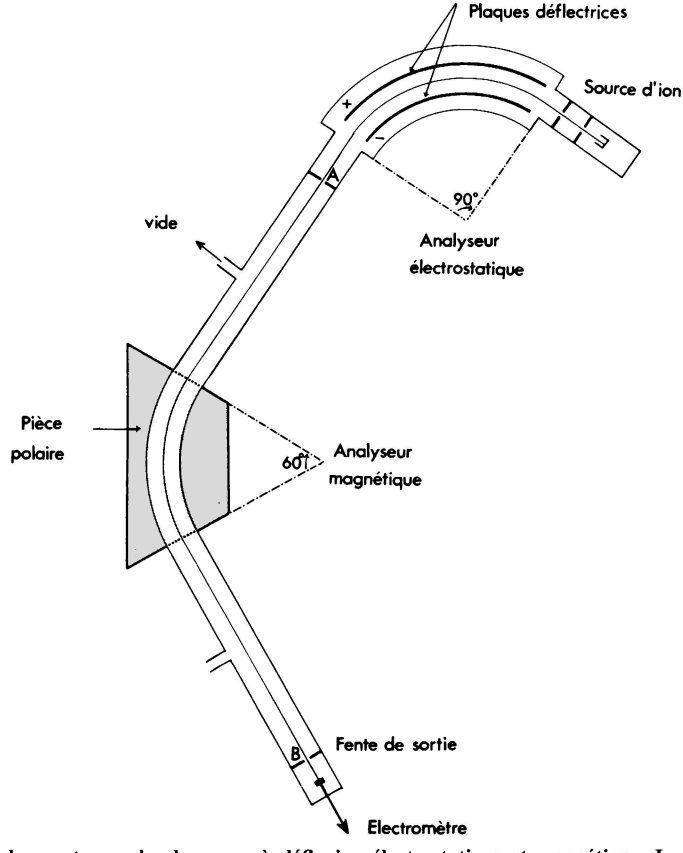


FIGURE 23

Schéma du spectrographe de masse à déflexion électrostatique et magnétique. Le dispositif produit une focalisation des ions en A puis en B.

En modifiant le rapport B^2/E on peut sélectionner successivement toutes les masses présentes dans le jet ionique. Un spectromètre de masse est donc constitué par une source d'ions S suivie d'un accélérateur électrostatique (canon à ions) qui produit un jet pratiquement monocinétique pour une charge q donnée. Ce jet traverse les deux analyseurs électrique et magnétique et les ions qui ont suivi la trajectoire nominale sont reçus par un détecteur approprié, un électromètre par exemple (fig. 23).

Focalisation

En fait, les ions qui sortent de la source S peuvent avoir des vitesses légèrement différentes non seulement en module, mais aussi en direction. On n'a donc pas un jet de particules infiniment étroit et parallèle mais bien un faisceau divergent.

Si faible que soit cette divergence, elle produit un épanouissement du jet qui pourrait assez rapidement mélanger des ions de masses différentes. Cet épanouissement ne se produit heureusement pas partout: il existe un point qui est en quelque sorte l'image de la source ponctuelle S, où le faisceau est refocalisé. Cette propriété de focalisation est commune à tous les dispositifs de déflexion à rayon de courbure fixe comme les analyseurs électrique et magnétique du spectrographe.

Considérons par exemple un analyseur magnétique en forme de secteur d'ouverture 2α utilisé de la façon indiquée par la fig. 24. Soit $AII'A'$ la trajectoire moyenne d'un faisceau d'ions issus du point A. On a choisi la fente de sortie A' symétrique de A par rapport au sommet O de l'entrefer de sorte que le rayon de courbure ρ de la trajectoire moyenne doit être égal à OI. Dans ce cas:

$$OA = OA' = \frac{\rho}{\sin \alpha}$$

Cette trajectoire est suivie par une particule de charge q et de quantité de mouvement Mv déterminée par le champ magnétique d'après (18). Considérons maintenant la trajectoire voisine d'un ion de même charge et même quantité de mouvement à une petite déviation $d\alpha$ près. Cette trajectoire comprend un trajet rectiligne AK puis une partie courbe KK' de rayon ρ et enfin un autre trajet rectiligne. Puisque le rayon de courbure ρ est fixé, la déviation est proportionnelle à la longueur de l'arc de trajectoire circulaire $\widehat{KK'}$. Dans le cas de la fig. 24, l'arc $\widehat{KK'}$ est allongé de:

$$2\widehat{KH} \simeq 2\overline{IK} \operatorname{tg} \alpha$$
$$\simeq 2\overline{OA} \sin \alpha \, d\alpha$$

La déviation supplémentaire de la trajectoire $AKK'A'$ est donc

$$dD = \frac{2\widehat{KH}}{\rho} \simeq 2d\alpha$$

Cette déviation supplémentaire $2d\alpha$ compense exactement l'écart angulaire initial $d\alpha$ et permet à la particule de passer, au second ordre près, par le point A'. Le système est donc approximativement stigmatique pour le couple de points conjugués A et A' où on place naturellement la fente d'entrée et la fente de sortie du spectrographe.

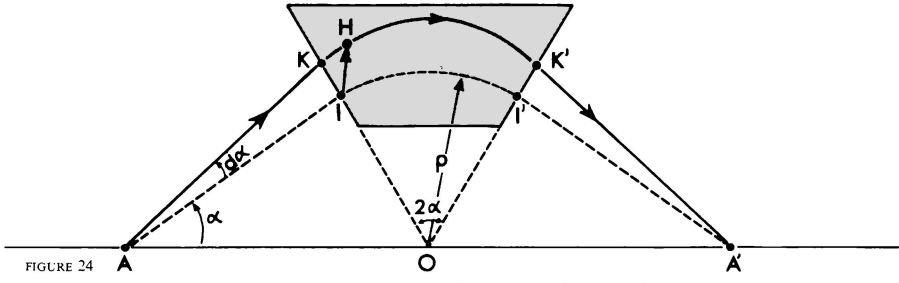


FIGURE 24

Principe de la focalisation en A′ d'un faisceau légèrement divergent issu de A.

Applications de la spectrographie de masse

Les spectrographes de masse sont maintenant des appareils parfaitement au point dont il existe de nombreux types adaptés à des applications particulières: mesure de haute précision des masses atomiques ou des abondances relatives de différentes masses, identification de noyaux nouveaux créés artificiellement au cours d'une réaction nucléaire. On utilise encore le spectrographe de masse pour effectuer l'analyse *chimique* de produits complexes en un temps très bref, ou bien détecter des traces de gaz, en particulier les fuites éventuelles d'un récipient (détecteur de fuite à Hélium). Une version «industrielle» du spectrographe de masse est utilisée dans les ateliers de séparation isotopique pour produire des quantités appréciables de matière isotopiquement pure comme l'Uranium 235.

3.2.2. ISOTOPES

Le résultat essentiel de la spectroscopie de masse a été de montrer que les atomes constituant un élément chimique (caractérisé par un nombre atomique Z donné) ne sont pas d'une espèce unique: un élément chimiquement pur est en général un mélange d'atomes de structure électronique identique (même Z) avec des noyaux de *masses différentes*. Ces atomes sont appelés *isotopes* de l'élément en question. La figure 25 représente par exemple l'abondance relative des quatre isotopes détectés par la spectrographie de masse quantitative du plomb naturel.

On remarquera combien les masses des différents isotopes sont proches de nombres entiers d'unités de masse atomique. L'analyse des masses des noyaux donne donc une preuve expérimentale définitive de leur structure

composite et permet de fixer sans ambiguité le nombre A de nucléons (protons ou neutrons) qui constituent un noyau particulier. *Le nombre de masse A* est le second indice qui permet de classer les noyaux et fixer leur composition. On retiendra qu'un noyau (A, Z) contient A nucléons soit:

Z protons

A-Z neutrons

Pour illustrer ces remarques, on a tabulé ci-dessous les masses et les abondances de quelques isotopes simples, déterminées par spectroscopie de masse (Tableau III). Remarquer la notation H^1, H^2, He^4 etc., où le symbole chimique spécifie le nombre atomique Z et l'exposant, le nombre de masse.

Tableau III

Elément	Symbole	Nombre atomique	Nombre de masse	Masse atomique	Abondance relative %
Hydrogène	H^1	$Z = 1$	$A = 1$	1,0076	99,985
	H^2 (1)	$Z = 1$	$A = 2$	2,014	0,015
	H^3 (2)	$Z = 1$	$A = 3$	3,016	0
Hélium	He^3	$Z = 2$	$A = 3$	3,016	0,00013
	He^4 (3)	$Z = 2$	$A = 4$	4,0026	99,9999
Lithium	Li^6	$Z = 3$	$A = 6$	6,015	7,52
	Li^7	$Z = 3$	$A = 7$	7,016	92,47
Carbone	C^{12} (4)	$Z = 6$	$A = 12$	12,000	98,89
	C^{13}	$Z = 6$	$A = 13$	13,003	1,11
Plomb	Pb^{204}	$Z = 82$	$A = 204$		1,48
	Pb^{206}	$Z = 82$	$A = 206$		23,6
	Pb^{207}	$Z = 82$	$A = 207$		22,6
	Pb^{208}	$Z = 82$	$A = 208$		52,3

(1) L'isotope lourd H^2 de l'hydrogène est également appelé *deutérium* (symbole D). Cet isotope très rare peut néanmoins être extrait par électrolyse fractionnée de l'eau ordinaire ou séparé de l'hydrogène H^1 par diffusion ou distillation. En combinaison avec l'oxygène O^{16}, il forme *l'eau lourde* D_2O.

(2) L'isotope H^3 de l'hydrogène, également appelé *tritium* (T) n'existe pas dans la nature car il est instable. Le tritium est produit par certaines réactions nucléaires.

(3) Le noyau He^4 est également désigné par le nom de particule α.

(4) L'unité de masse atomique (u.m.a.) est égale à 1/12 de la masse d'un noyau de carbone C^{12}; $6{,}026 \times 10^{23}$ u.m.a. sont égales à 1 gramme (par définition).

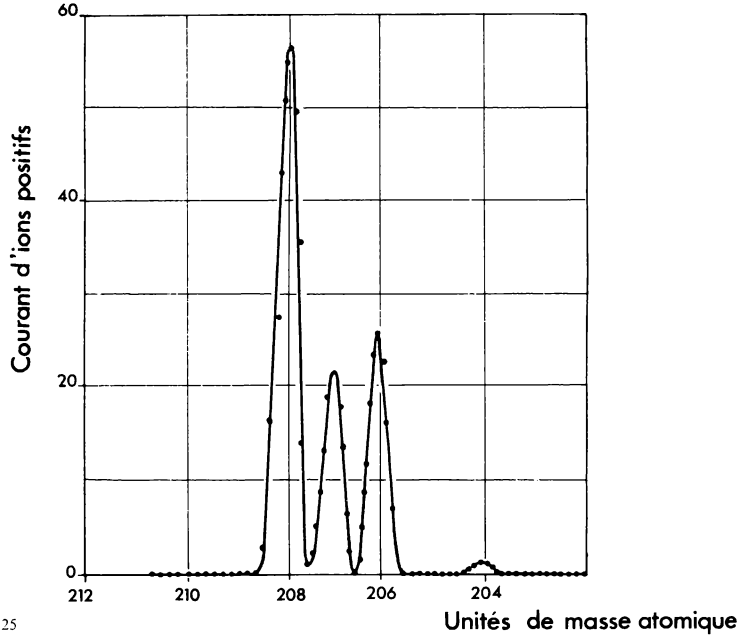


FIGURE 25

Abondance relative des isotopes du plomb naturel: spectrogramme de masse.

3.3. Systématique des noyaux stables

En classant les différents noyaux trouvés dans la nature en fonction de A et de Z, on remarque immédiatement, que les combinaisons stables de neutrons et de protons sont loin d'être quelconques mais sont au contraire très proches de la droite $A = 2Z$ (fig. 26). Ceci signifie qu'il y a approximativement *autant de neutrons que de protons* dans les noyaux stables comme le montre une brève revue des isotopes les plus abondants de quelques éléments légers (Tableau IV).

Modèle à couches du noyau

Ce fait expérimental est un indice important concernant la structure interne du noyau. En effet, on voit mal à priori comment des neutrons supplémentaires peuvent produire l'instabilité d'un noyau. On sait pour commencer que les forces entre nucléons sont nécessairement attractives, au moins à une certaine distance car autrement le noyau volerait en éclats sous l'effet de la répulsion électrostatique des protons. Ajouter des neutrons devrait donc renforcer l'interaction nucléaire sans augmenter en rien la répulsion

électrostatique et devrait par conséquent stabiliser le noyau. Il n'en est rien: un noyau avec beaucoup plus de neutrons que de protons est instable et subit des transmutations diverses dont le produit est un noyau avec un nombre approximativement égal de neutrons et de protons.

Il faut donc invoquer les résultats de la mécanique quantique qui s'appliquent ici d'une façon tout à fait qualitative. Admettons en première approximation

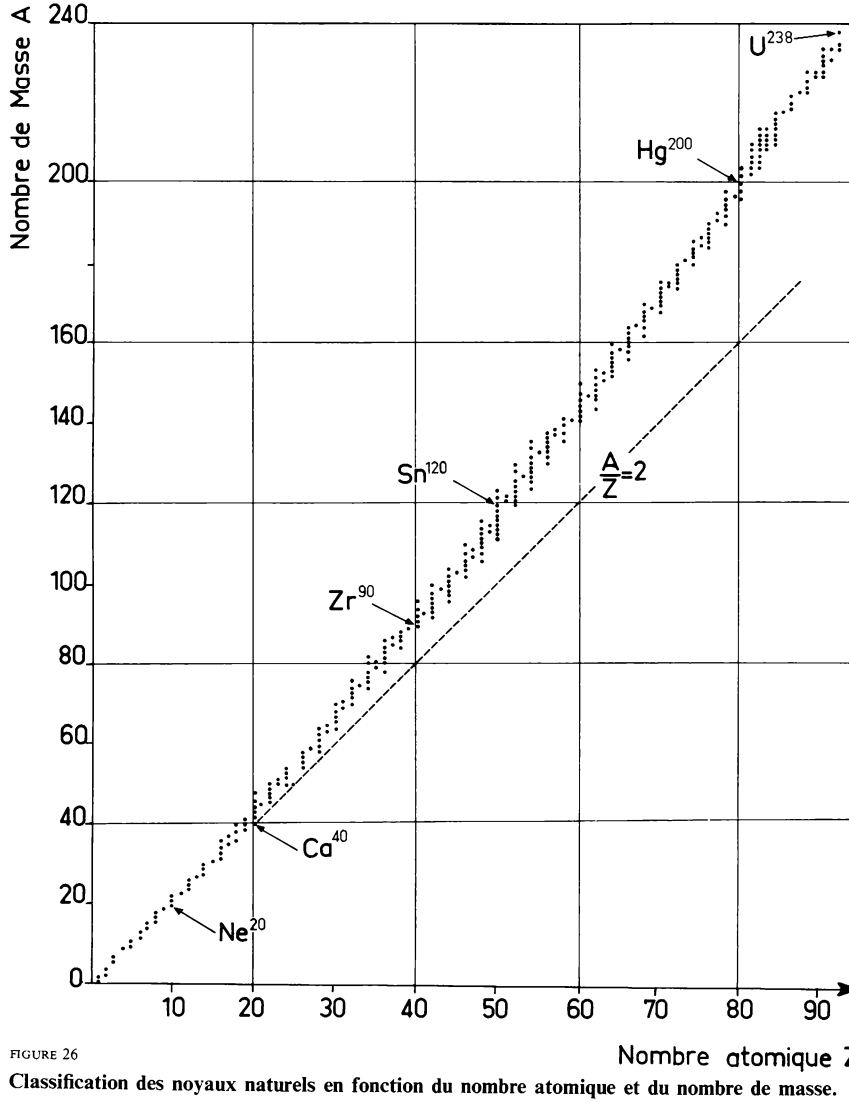


FIGURE 26

Classification des noyaux naturels en fonction du nombre atomique et du nombre de masse.

Tableau IV

Noyau	Nombre de protons	Nombre de neutrons
H^1	1	0
He^4	2	2
Li^7	3	4
⋮	⋮	⋮
C^{12}	6	6
N^{14}	7	7
O^{16}	8	8
⋮	⋮	⋮
Ca^{40}	20	20

que l'ensemble des nucléons moins un, crée un puits de potentiel «moyen» (fig. 27) dans lequel un nucléon ne peut occuper que des états de mouvement bien déterminés formant une suite de *niveaux d'énergie discrets croissants*. Il existerait donc suivant ce modèle, une suite d'états quantiques solutions de l'équation de mouvement (quantique) dans le puits de potentiel. Comme les

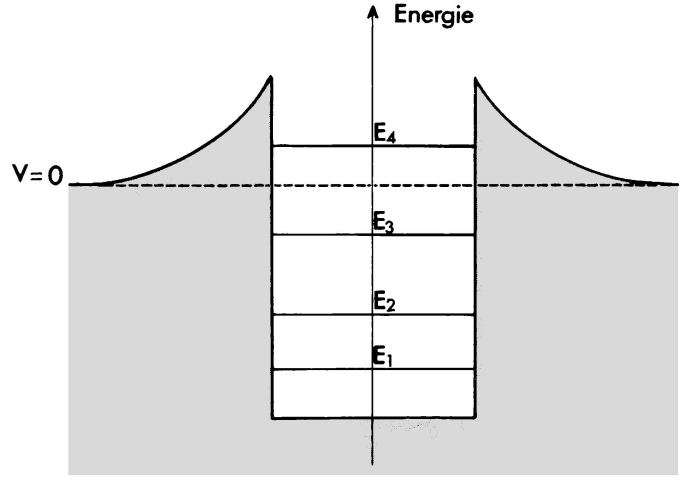


FIGURE 27

Représentation schématique du potentiel nucléaire pour un nucléon et de ses niveaux d'énergie.

nucléons obéissent au principe d'exclusion de Pauli, chacun de ces états quantiques ne peut accepter que *4 nucléons au maximum*, à savoir deux protons et deux neutrons (spin 1/2 et $-1/2$). Ceci explique donc l'exceptionnelle stabilité des structures nucléaires ($A = 4n$), c'est-à-dire des noyaux contenant un nombre entier de particules α (fig. 28). L'addition de neutrons supplémentaires oblige à escalader l'échelle des niveaux d'énergie et on atteint rapidement le point où il devient plus économique d'occuper les places laissées libres pour des protons en ramenant la proportion neutron/proton vers 1.

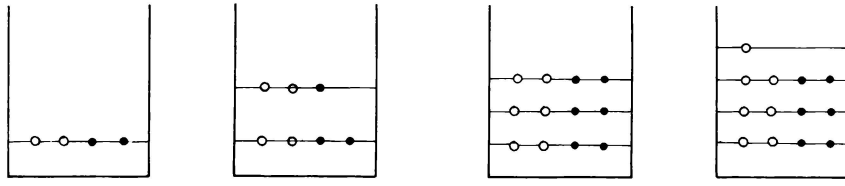


FIGURE 28

Etat d'occupation des niveaux d'énergie nucléaire pour quelques noyaux particuliers (○ neutron, ● proton).

Les réactions nucléaires apportent une vérification expérimentale de cette hypothèse des niveaux quantifiés à l'intérieur du noyau: on observe par exemple dans la radioactivité α l'émission d'une particule α (He^4) d'énergie absolument déterminée caractéristique du noyau radioactif en question (fig. 29). Nous interprétons ce fait expérimental comme une preuve de l'existence d'un niveau d'énergie occupé par 4 nucléons qui sortent en bloc du noyau par effet tunnel.

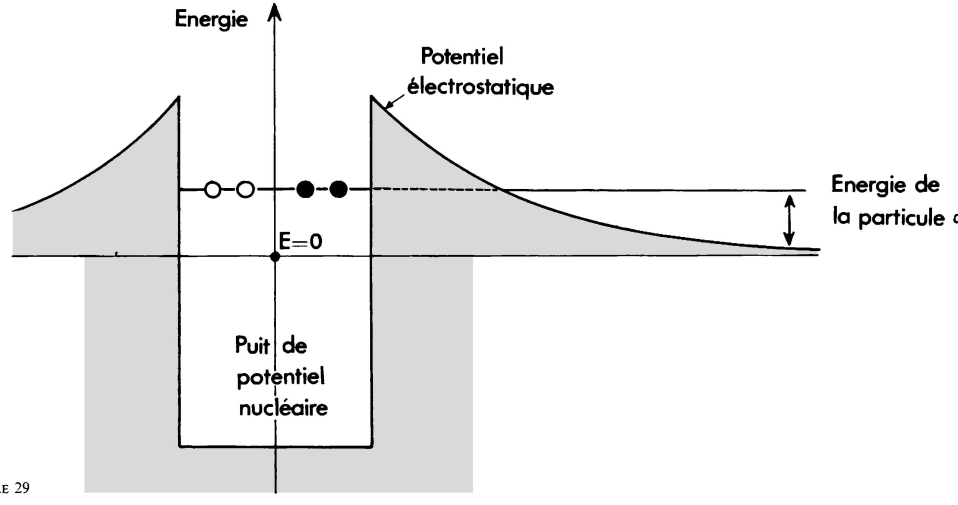


FIGURE 29

Radioactivité α: passage par effet tunnel de 4 nucléons occupant le même niveau d'énergie dans le puit de potentiel nucléaire.

Cas des noyaux lourds

Au-delà du nombre atomique $Z = 20$ le lieu géométrique des noyaux stables s'éloigne systématiquement de la droite ($A = 2Z$) sur laquelle se placent les noyaux légers (fig. 26). Il faut plus de neutrons pour diluer les protons et lutter contre l'effet centrifuge de la répulsion électrostatique. On a par exemple:

Zr^{90}	$Z = 40$	$A-Z = 50$
Sn^{120}	$Z = 50$	$A-Z = 70$
Hg^{200}	$Z = 80$	$A-Z = 120$
U^{238}	$Z = 92$	$A-Z = 146$

Le rapport A/Z augmente systématiquement le long de cette séquence et tend vers $A/Z \simeq 2{,}5$ pour les noyaux les plus lourds. Cette variation est en bon accord avec l'interprétation par le modèle nucléaire de la «goutte liquide» que nous exposerons plus loin.

3.4. Energie de liaison

La condensation ou assemblage d'un noyau à partir de particules élémentaires initialement séparées libère une certaine énergie (potentielle) dont l'origine est l'interaction nucléaire, exactement de la même manière que la condensation d'une étoile à partir de matière dispersée, libère une certaine quantité d'énergie gravitationnelle (voir Cours de Mécanique – Systèmes de particules). L'énergie totale d'un noyau stable est donc inférieure à celle de l'ensemble des particules, neutrons et protons qui le constituent: la différence est l'*énergie de liaison* du noyau. L'interaction entre les nucléons étant extrêmement forte, l'énergie de liaison d'un noyau est considérable en regard de la quantité de matière mise en jeu. On ne peut pas, dans ces conditions, négliger la variation de la masse qui résulte de cette différence d'énergie du système suivant la dynamique relativiste. Un noyau stable est donc sensiblement *plus léger* que l'ensemble des nucléons qui le constituent et ce *défaut de masse* ΔM est proportionnel à l'énergie de liaison L du noyau:

$$L = \Delta M c^2$$

Il suffit ainsi de mesurer avec précision la masse des différents noyaux pour connaître leur énergie de liaison. Dans le cas du noyau d'Hélium par exemple, on trouve:

$$m_p = 1{,}0076 \text{ (u.m.a.)}$$

$$m_n = 1{,}0090$$

$$2(m_n + m_p) = 4{,}0332$$

D'autre part, on a vu que:

$$He^4 = 4{,}0026 \text{ u.m.a.}$$

Il y a donc un défaut de masse *égal à 7/1000 de masse du noyau*:

$$\Delta M = 0{,}0304 \text{ u.m.a.} = \frac{0{,}0304 \times 10^{-26}}{6{,}023} \text{ kg}$$

$$L = 4{,}55 \times 10^{-12} \text{ Joule} = 28{,}3 \text{ MeV}$$

L'énergie de liaison de la particule α est donc de 7,07 MeV par nucléon, c'est-à-dire énormément plus que l'énergie chimique libérée pendant la formation d'une molécule (ordre de grandeur 0,1 à 1 eV par nucléon). Si on veut bien considérer que la civilisation industrielle a été fondée presque exclusivement sur l'énergie de combustion de quelques molécules organiques, on imagine aisément l'immense puissance stockée dans les noyaux des atomes les plus ordinaires. Mais nous sommes seulement à l'aube de l'ère où l'homme saura maîtriser cette nouvelle forme d'énergie.

Saturation de la force nucléaire

Le résultat le plus remarquable d'une étude systématique de l'énergie de liaison des différents noyaux (fig. 30) est la constance relative du rapport L/A: l'énergie de liaison L est sensiblement *proportionnelle au nombre de*

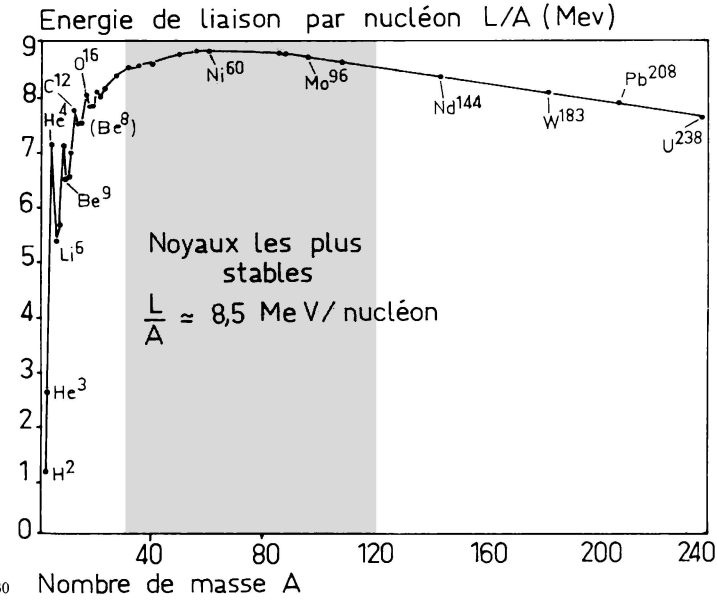


FIGURE 30 **Diagramme de l'énergie de liaison par nucléon L/A pour les différents noyaux.**

nucléons présents dans le noyau. Ceci n'est pas du tout normal pour les forces que nous connaissions jusqu'à présent. Dans le cas d'une force coulombienne ($1/r^2$) comme la gravité on trouve que l'énergie potentielle d'un système de particules est proportionnelle au carré de sa masse (voir Cours de Mécanique, Première année, Systèmes de particules), c'est-à-dire au carré du nombre de particules. On attendrait donc que l'énergie de liaison d'un noyau soit proportionnelle à A^2. Or il n'en est rien et L est proportionnelle à A comme si chaque nucléon n'interagissait qu'avec un nombre limité, toujours le même, de nucléons voisins. Nous déduisons de cette propriété que les forces nucléaires ont un rayon d'action certainement très petit, de sorte qu'un nucléon à l'intérieur d'un noyau ne peut former des liaisons *qu'avec ses plus proches voisins* en nombre limité à 5 ou 6. On dit que la capacité de former des liaisons nucléaires est *saturée* par les quelques 5 ou 6 particules voisines (de la même manière que la capacité d'un atome de carbone de former des liaisons chimiques est saturée par 4 atomes d'hydrogène).

Indépendance de la charge électrique

Les forces nucléaires étant d'une nature tout à fait étrangère aux effets électromagnétiques, il est naturel que l'interaction nucléaire entre deux nucléons soit indépendante de leur charge. C'est ce que confirme effectivement l'analyse détaillée des défauts de masse des noyaux tels que H^3 (1 proton, 2 neutrons) et He^3 (2 protons, 1 neutron). Ainsi les interactions nucléaires:

neutron – neutron

neutron – proton

proton – proton

sont identiques. On peut donc considérer, du point de vue des interactions nucléaires, que le neutron et le proton sont deux formes ou états de la même particule élémentaire, le *nucléon*.

3.5. Modèle nucléaire de la goutte liquide

Le modèle de la goutte liquide consiste à supposer que l'ensemble des nucléons d'un noyau forment une sorte de balle dans laquelle chaque particule est fortement liée aux voisines (fig. 31). Ce modèle de structure est l'antithèse du modèle à couche: on renonce ici à déterminer le mouvement et les niveaux d'énergie d'un nucléon individuel pour faire ressortir les propriétés *collectives* de l'ensemble. Ce modèle est donc analogue à

une goutte de liquide dont les différentes molécules sont liées par les forces à courte portée de Van der Waals. Le modèle de la goutte de liquide s'applique bien aux noyaux lourds et permet un calcul quantitatif de certaines caractéristiques collectives telles que le rayon ou l'énergie de liaison.

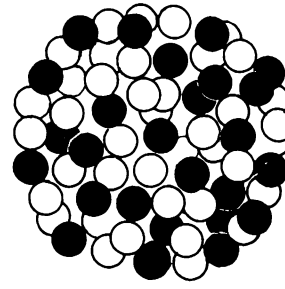


FIGURE 31

Modèle nucléaire de la goutte liquide.
(● proton, ○ neutron)

Rayon du noyau

A cause de la très courte portée de l'interaction nucléaire, un nucléon particulier est toujours lié à un nombre à peu près constant de nucléons voisins (saturation de l'interaction nucléaire). L'environnement d'un nucléon est donc toujours le même dans n'importe quel noyau (sauf les plus légers comme He^4). En particulier, la distance des particules voisines est la même: la matière nucléaire se comporte comme un *liquide incompressible* de densité constante. On admettra donc qu'un noyau occupe un volume sphérique proportionnel à sa masse, c'est-à-dire au nombre A de nucléons qu'il contient. Le rayon nucléaire doit alors varier suivant la loi:

$$R = R_0 A^{1/3} \tag{20}$$

où R_0 est une constante empirique. On a pu estimer les dimensions de certains noyaux radioactifs en comparant leur durée de vie à la probabilité d'échappement d'une particule α par effet tunnel sous la barrière du potentiel nucléaire, probabilité qui dépend d'une façon extrêmement sensible du rayon R. On peut également déduire le diamètre des noyaux de la probabilité de collision des neutrons rapides qui ne sont pas déviés par les forces électrostatiques. Ces méthodes donnent des résultats convergents, compatibles avec (20) en adoptant la valeur:

$$R_0 \simeq 1{,}3 \times 10^{-15} m$$

Energie de liaison volumique

Le nombre de liaisons nucléaires par nucléon étant fixé, l'énergie de liaison totale d'un noyau est proportionnelle au nombre de nucléons, ce que l'on vérifie approximativement (fig. 30). En ne considérant pour l'instant que les

nucléons complètement immergés dans un noyau, on obtient une énergie de liaison proportionnelle au volume:

$$L_v = k_1 A \tag{21}$$

Mais il faut apporter à cette hypothèse deux correctifs essentiels:

Energie de surface

Un nucléon atteignant la frontière du noyau n'est plus en contact avec la matière nucléaire que dans un angle solide 2π (fig. 32): il forme donc deux fois moins de liaisons qu'un nucléon interne. Il en résulte un déficit d'énergie proportionnel à la surface du noyau, soit une énergie de surface:

$$L_s = -k_2 A^{2/3} \tag{22}$$

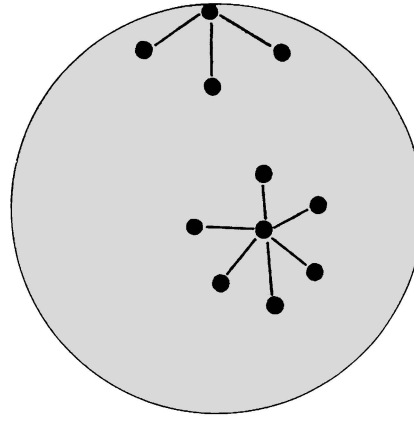


FIGURE 32

Origine de la tension superficielle: un nucléon sur la surface est engagé dans moins de liaisons qu'un nucléon interne.

On a fait entrer les constantes géométriques et la constante R_0 dans le facteur k_2. Ce déficit d'énergie se traduit par une *tension superficielle* analogue à celle qui s'exerce sur la surface d'un liquide. La tension superficielle tend à diminuer la surface libre pour un volume donné, de sorte que la forme stable est la forme sphérique.

Energie électrostatique

On doit tenir compte également de l'énergie électrostatique correspondant à la répulsion des protons. Dans le cadre de l'approximation de la goutte liquide, on peut assimilier cette énergie à celle d'une sphère uniformément chargée de charge totale Ze et de rayon R. Le calcul exact de cette énergie potentielle a été fait dans le cours de mécanique de première année (systèmes

de particules 1. 6. 3: énergie gravitationnelle d'une étoile homogène). On trouve:

$$L_{es} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{3Z^2e^2}{5R}$$

En admettant que le nombre atomique Z est sensiblement proportionnel au nombre de nucléons A et en tenant compte de (20) on trouve donc:

$$L_{es} = -k_3 A^{5/3} \tag{23}$$

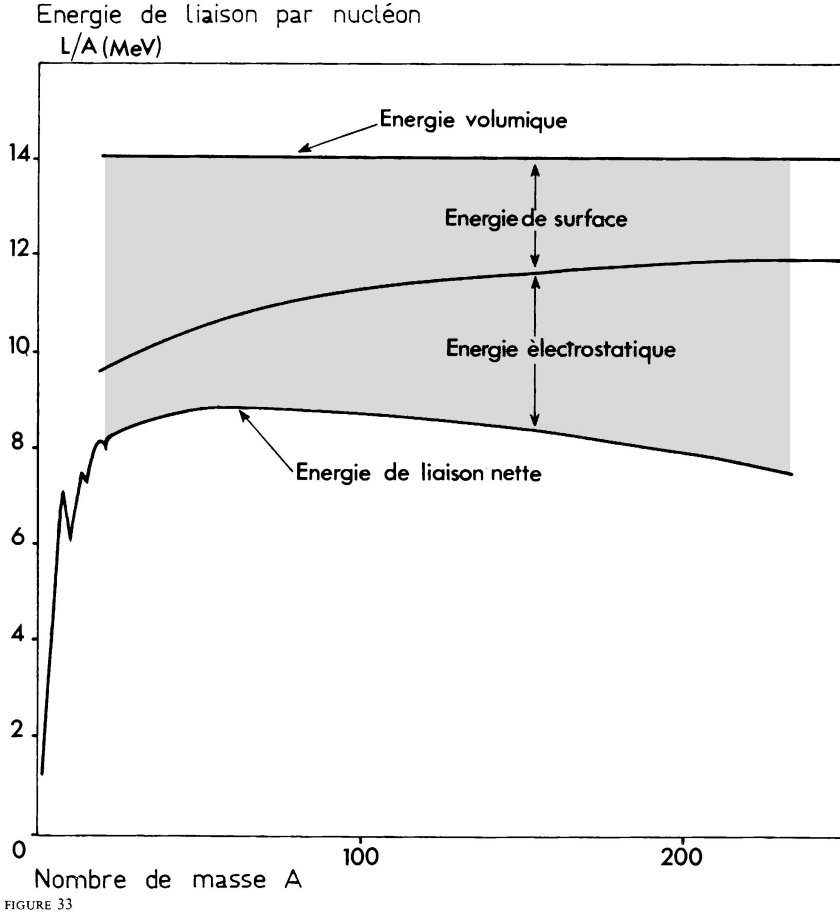


FIGURE 33
Diagramme approximatif de l'énergie de liaison moyenne des noyaux lourds.

En additionnant ces trois contributions (21) (22) et (23) de l'énergie de liaison totale L on retrouve d'une façon assez précise la variation observée expérimentalement (figs. 30 et 33).

4. Réactions nucléaires

Radioactivité naturelle 4.1.

Henri Becquerel découvre en 1896 qu'un sel d'uranium émet un rayonnement pénétrant qui impressione les plaques photographiques: la désintégration naturelle de l'uranium est le premier exemple connu d'une *réaction nucléaire*. Quelques années plus tard, Rutherford sépare avec un très puissant champ magnétique les différents «rayonnements» émis par les substances radioactives. Il observe trois sortes de rayonnements (fig. 34):

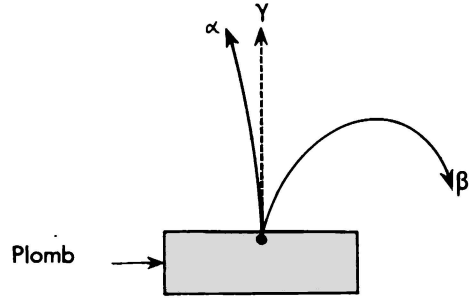


FIGURE 34

Analyse du «rayonnement» d'une substance radioactive par un champ magnétique uniforme.

- particules α massives, chargées positivement et peu déviées par le champ magnétique,
- particules β légères, chargées négativement, aisément déviées par le champ magnétique (électrons),
- photons γ de grande énergie, correspondant à une radiation électromagnétique de longueur d'onde extraordinairement courte.

La désintégration d'un noyau est un phénomène parfaitement aléatoire, dont la probabilité est constante (indépendante de l'âge du noyau). *L'activité* d'un échantillon radioactif, c'est-à-dire le nombre de désintégrations par seconde, est donc proportionnelle au nombre N d'atomes radioactifs présents:

$$\text{Activité} = \lambda N$$

Le nombre d'atomes radioactifs décroît d'autant:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

Et par suite:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} = N_0 e^{-t/\tau}$$

Ceci constitue la loi de décroissance exponentielle de l'activité d'un échantillon radioactif (fig. 35). τ est la durée de vie moyenne du noyau radioactif en question, qui peut varier dans de très larges limites, par exemple:

Uranium U^{238}: $\tau = 4{,}5 \times 10^9$ années,
Polonium Po^{214}: $\tau = 164$ micro-secondes.

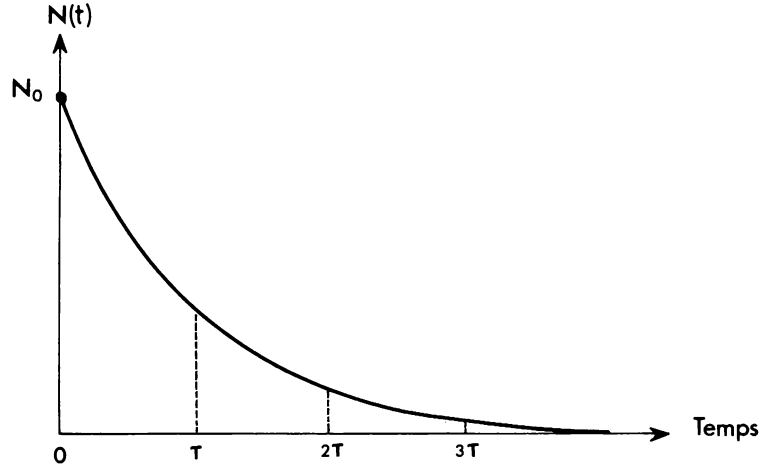


FIGURE 35
Loi de décroissance expotentielle du nombre d'atomes radioactifs dans un échantillon.

L'étude systématique de la radioactivité a montré que les noyaux les plus lourds sont instables et subissent une cascade de désintégrations successives de type α ou β conduisant à un élément plus léger stable (plomb) par une série de noyaux intermédiaires pas trop éloignés de la courbe de stabilité maximum (fig. 26). La désintégration α consiste en l'émission d'une particule α soit 4 nucléons et une charge $2e$. Par exemple:

$$U_{92}^{238} \rightarrow Th_{90}^{234} + He_2^4$$

On a indiqué explicitement le nombre de masse A et le nombre atomique Z des noyaux intervenant dans cette réaction pour faire ressortir la *conservation de la charge totale et du nombre total de nucléons.*
La désintégration β résulte de la transformation interne d'un neutron en proton au sein du noyau avec émission d'un électron:

$$Th_{90}^{234} \rightarrow Pa_{91}^{234} + e^-$$

Le noyau produit par une désintégration ne se trouve pas en général dans son état le plus stable mais dans un état excité. Ce noyau subit alors quelques remaniements internes presque instantanés qui se traduisent par l'émission de photons γ de très haute énergie (de l'ordre de 1 MeV).

L'étude systématique des désintégrations successives des substances radioactives a permis de reconnaître des séries de noyaux dérivant d'une même origine. Il existe quatre séries caractérisées par des nombres de masse $4n$, $4n+1$, $4n+2$ ou $4n+3$. La série $4n+2$ de l'Uranium 238 conduit par exemple au Plomb 206 (fig. 36).

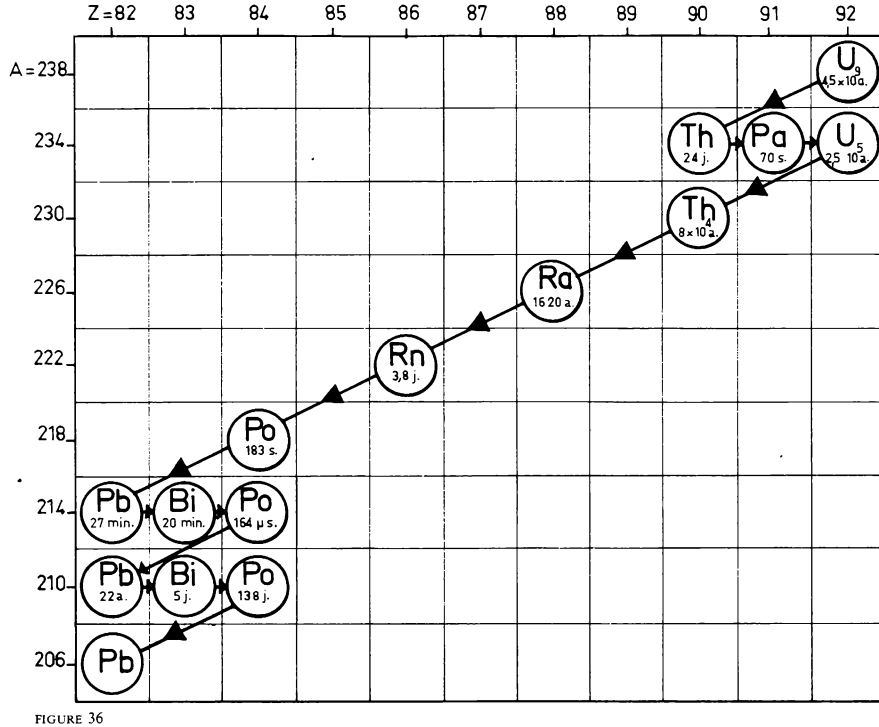


FIGURE 36

Série (4n + 2) de l'uranium 238. Les flèches ↙ représentent une désintégration α et les flèches → une désintégration β.

4.2. Propriétés générales des réactions nucléaires

4.2.1. LOIS DE CONSERVATION

Une réaction nucléaire résulte, d'une façon générale, de la collision inélastique de deux noyaux ou d'une particule et un noyau. La collision produit un nouvel arrangement des nucléons pour former deux nouveaux

noyaux ou le plus souvent, un noyau et une particule, en conservant le *nombre total* de nucléons et leur *charge totale*.
En bombardant par exemple une cible de Bore (B^{10}) avec des particules α (fig. 37), on obtient concurremment une réaction (α, p) et une réaction (α, n):

$$\begin{array}{l} B_5^{10} + \mathrm{He}_2^4 \rightarrow C_6^{13} + H_1^1 \\ \qquad\qquad \searrow N_7^{13} + n_0^1 \end{array} \qquad (24)$$

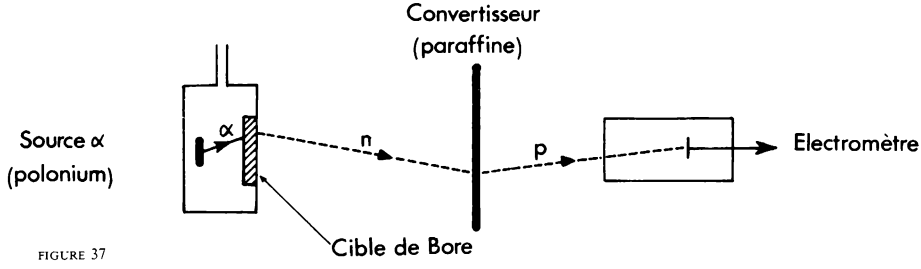


FIGURE 37

Dispositif de Chadwick pour identifier les neutrons produits par la réaction $B^{10}(\alpha, n)N^{13}$.

En outre, la collision est soumise aux lois de la dynamique relativiste comme tout phénomène mécanique. Par suite, les réactions nucléaires conservent la *quantité de mouvement* et l'*énergie* relativistes. Si on emploie la masse au repos m_0 au lieu de la masse relativiste, l'énergie libérée par une réaction nucléaire doit apparaître explicitement; on écrira par exemple les réactions (24) sous la forme:

$$\begin{array}{l} B^{10} + \mathrm{He}^4 \rightarrow C^{13} + p + Q \\ \qquad\qquad \searrow N^{13} + n + Q' \end{array}$$

où Q et Q' sont les énergies libérées dans l'un et l'autre processus. Cette énergie apparaît sous la forme d'énergie cinétique des produits de la réaction.

4.2.2. NIVEAUX D'ÉNERGIE DES NOYAUX

L'énergie cinétique des particules produites par une réaction nucléaire n'a pas un spectre continu mais prend seulement certaines valeurs discrètes, caractéristiques de la réaction et de la géométrie de la collision. Dans le cas de la première réaction (24) par exemple, on trouve quatre valeurs bien déterminées de l'énergie des protons (fig. 38).
On interprète ce résultat en supposant la formation intermédiaire d'un *noyau composé* instable qui se désintègre assez rapidement:

$$B_5^{10} + \mathrm{He}_2^4 \rightarrow [N_7^{14}]^* \rightarrow C_6^{13} + H_1^1$$

Si le noyau résultant C^{13} est dans son état de base, l'énergie libérée dans la désintégration du noyau intermédiaire a une valeur Q_1 bien déterminée. Si au contraire, le noyau produit est dans un autre état quantique (excité), l'énergie libérée a une autre valeur $Q_2 < Q_1$. Ce spectre (fig. 38) est donc une preuve expérimentale de l'existence de niveaux d'énergie discrets d'un noyau.

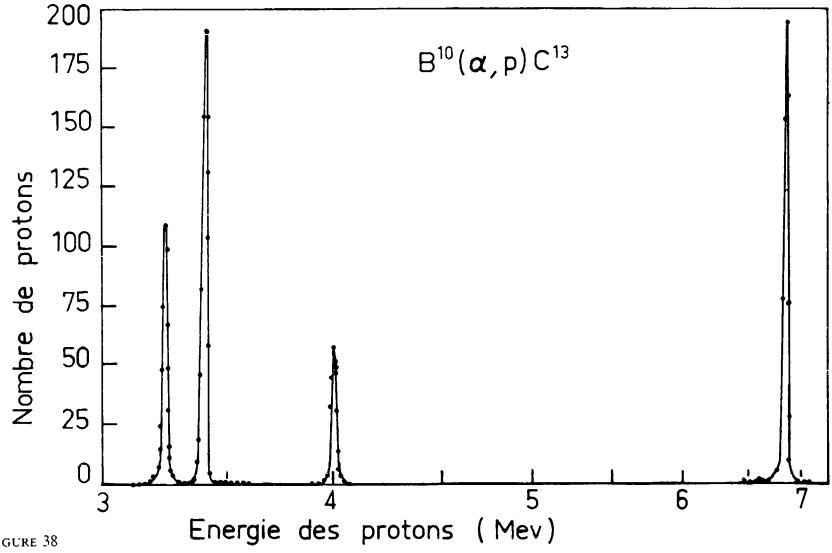


FIGURE 38

Spectre d'énergie des protons émis à 90° de la direction d'incidence par la réaction $B^{10}(\alpha, p)C^{13}$.

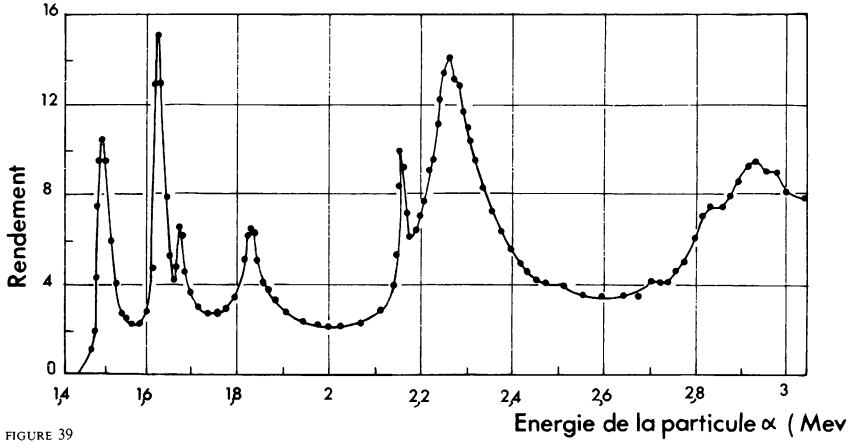


FIGURE 39

Rendement relatif de la réaction $B^{10}(\alpha, p)C^{13}$ en fonction de l'énergie des particules α incidentes, montrant les différents pics de résonance.

La probabilité de former un noyau composé dans une collision telle que (24) dépend grandement de l'énergie de la particule α incidente et présente des maxima ou *résonances* pour certaines valeurs (fig. 39). Cette résonance est un phénomène quantique analogue à la résonance optique observée avec les atomes. La probabilité de collision inélastique avec absorption de la particule α dans le noyau composé est beaucoup plus grande lorsque l'énergie du système est exactement égale à un niveau d'énergie du noyau composé.

4.3. Réaction de fission

4.3.1. OSCILLATIONS COLLECTIVES DU NOYAU

L'énergie de surface du noyau produit une *tension* superficielle tout à fait analogue à la tension qui tend à diminuer la surface libre d'un liquide autant que possible. C'est à cause de cette tension superficielle qu'une gouttelette liquide libre à la forme sphérique (la surface est minimum pour un volume donné). Pour la même raison, la forme d'un noyau lourd au repos est la forme sphérique. On conçoit cependant qu'un choc puisse déclencher une *oscillation collective* du noyau ou déformation périodique de la forme sphérique vers des formes allongées ou aplaties. L'amplitude de cette oscillation peut éventuellement dépasser la limite de reversibilité: la goutte se partage alors en deux fragments sensiblement égaux (fig. 40).

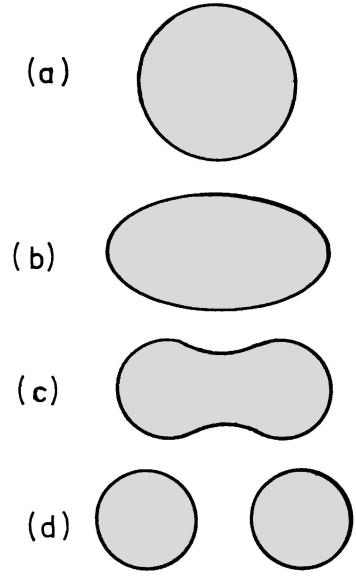


FIGURE 40

Oscillations d'une goutte liquide et fission en deux fragments de masses voisines.

Au cours de cette déformation, l'énergie de surface augmente et s'oppose à la déformation tandis que l'énergie électrostatique résultant de la répulsion coulombienne des protons diminue. On peut analyser ce processus aisément avec le modèle de la goutte liquide et on trouve que la forme sphérique est la forme d'équilibre stable vis-à-vis de ces déformations tant que le paramètre Z^2/A ne dépasse pas une certaine valeur:

$$Z^2/A < 44$$

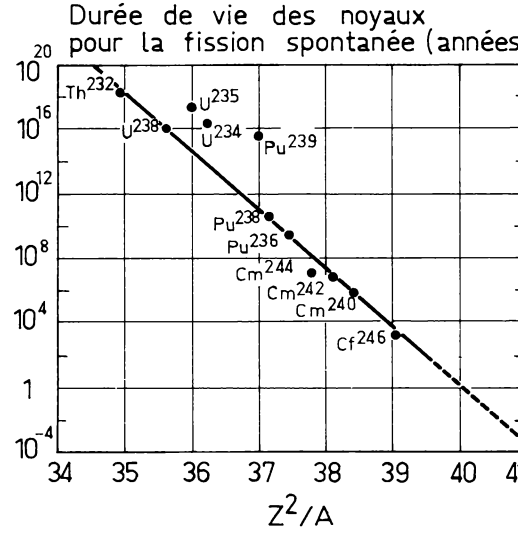


FIGURE 41

Probabilité relative de la fission spontannée des noyaux lourds en fonction du paramètre de fission Z^2/A.

Cette condition place une limite supérieure au nombre de nucléons qui peuvent être assemblés dans une structure stable. En posant par exemple $A \simeq 2{,}5\ Z$, on voit que cette limite est de l'ordre de $A \simeq 290$. Les atomes légers et moyennement lourds sont donc très stables et les oscillations collectives ont toujours une amplitude limitée. Les atomes très lourds au contraire sont assez peu stables (fig. 41); il suffit d'une excitation assez faible pour que l'oscillation produise une déformation irréversible et la *fission* de la goutte en deux parties sensiblement égales (fig. 42).

4.3.2. FISSION NATURELLE

Tous les noyaux très lourds, de nombre atomique Z supérieur à 90, sont instables vis-à-vis de la désintégration par fission qui peut se produire spontanément. Ce processus de désintégration n'est cependant pas le plus probable pour le Thorium, l'Uranium, le Plutonium... Ainsi, la durée

de vie moyenne d'un noyau de l'isotope U^{238} le plus largement répandu de l'uranium serait de l'ordre de 10^{16} ans si la fission spontanée était le seul mode de désintégration. Mais on sait que la désintégration du même noyau par émission d'une particule α est beaucoup plus probable et limite sa vie à 5×10^9 ans environ. La fission spontanée de U^{238} par exemple produit deux *fragments de fission* de masses moyennes généralement inégales et plusieurs neutrons très énergiques ou neutrons rapides.

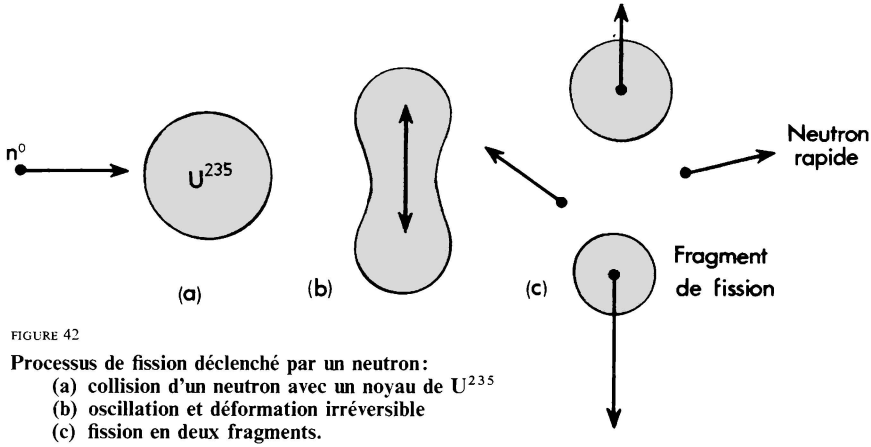


FIGURE 42

Processus de fission déclenché par un neutron:
(a) collision d'un neutron avec un noyau de U^{235}
(b) oscillation et déformation irréversible
(c) fission en deux fragments.

4.3.3. FISSION INDUITE PAR LES NEUTRONS

Si la fission spontanée est un processus relativement rare au moins jusqu'à $Z = 100$, ce mode de désintégration peut être déclenché très efficacement par la collision d'un neutron sur un noyau lourd. On sait maintenant que le processus comprend deux phases en succession rapide:

- absorption du neutron par le noyau pour former un *noyau composé* très instable;
- fission spontanée presque immédiate du noyau composé.

L'isotope relativement rare U^{235} de l'uranium est particulièrement sensible à cette réaction. Le noyau U^{235} capture très aisément un neutron supplémentaire (fig. 42) surtout si le neutron incident a une énergie basse et même presque nulle (neutrons thermiques).
Noter que la fission produit deux fragments de masses généralement inégales (fig. 43) et plusieurs neutrons rapides (en moyenne 2,5 neutrons par fission). Ce phénomène permet donc d'entretenir une réaction en chaîne dans laquelle un neutron produit la fission d'un noyau U^{235} qui

libère plusieurs neutrons secondaires. Ces neutrons secondaires peuvent à leur tour déclencher la fission d'autres noyaux d'uranium et ainsi de suite.

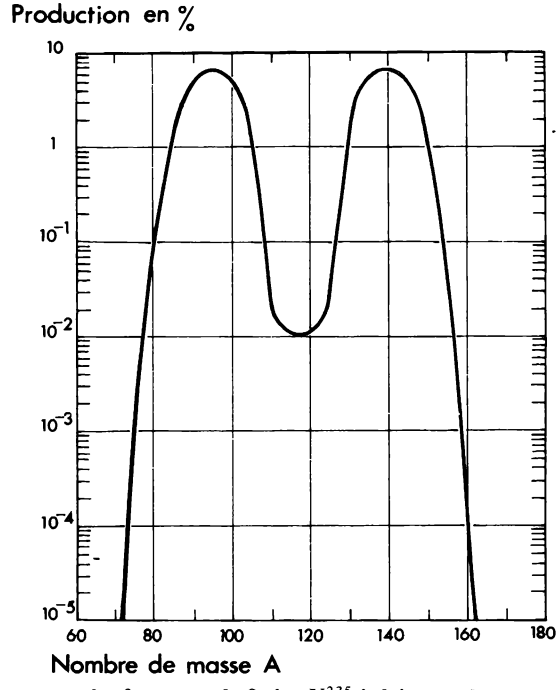


FIGURE 43

Distribution des masses des fragments de fission U^{235} induite par des neutrons thermiques.

4.3.4. RÉACTEURS NUCLÉAIRES

Le principe du fonctionnement est fondé sur la fission en chaîne d'un matériau fissible comme l'uranium U^{235} ou le plutonium Pu^{239} (isotope artificiel crée comme sous-produit de l'irradiation de U^{238}, constituant principal de l'uranium naturel, par un flux de neutrons intense).

On distingue deux types de réacteurs suivant que la chaîne fonctionne avec les neutrons rapides directement issus de la fission (réacteurs «rapides») ou bien avec des neutrons convenablement ralentis par un matériau modérateur (réacteur modéré). Les neutrons lents dont l'énergie est de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique sont plus efficaces que les neutrons rapides pour déclencher la fission de U^{235}. En revanche, on perd une fraction importante d'entre eux dans le processus de ralentissement. Le matériau modérateur a de ce fait une grande importance: il doit ralentir

les neutrons de fission rapides sans les absorber. On est ainsi amené à utiliser pour modérateur des substances rares comme *l'eau lourde* D_2O. Les réacteurs industriels appartiennent au type modéré (neutrons thermiques) plus efficace et surtout plus facile à contrôler. Le réacteur est constitué par un empilement judicieux (fig. 44) d'éléments de « combustible » nucléaire (uranium naturel plus ou moins enrichi en isotope fissible U^{235}) et de modérateur (graphite, eau ordinaire H_2O ou lourde D_2O).

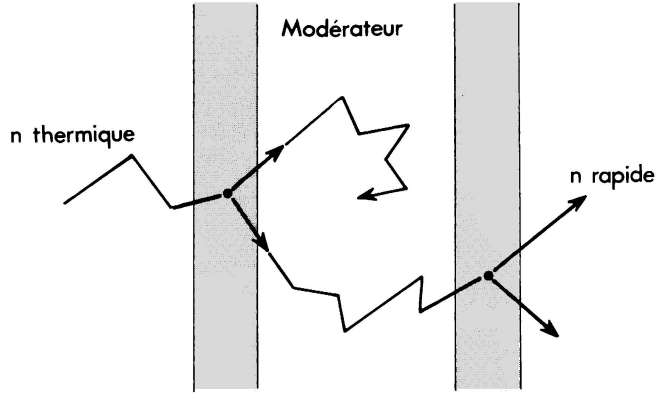


FIGURE 44

Principe d'un réacteur nucléaire modéré. Les neutrons de fission (rapides) sont ralentis par le modérateur avant de déclencher une nouvelle fission.

La réaction ne démarre que lorsque les pertes de flux de neutrons sont compensées par la production de neutrons de fission. C'est pourquoi une réaction en chaîne ne peut fonctionner que dans un réacteur dépassant une certaine dimension critique, car les pertes de neutrons sont sensiblement proportionnelles à la surface du réacteur tandis que le nombre de fissions est proportionnel au volume.

La production d'énergie par un réacteur nucléaire est considérable puisque la fission produit à partir d'un noyau lourd ($L/A \simeq 7{,}5$ MeV/nucléon) deux fragments légers dont l'énergie de liaison est de l'ordre de 8,5 MeV/nucléons (fig. 30). La fission d'un matériau tel que U^{235} libère donc une énergie de l'ordre de 1 MeV/nucléon c'est-à-dire 10^6 fois plus que les réactions chimiques très exothermiques. Cette énergie apparaît sous forme d'énergie cinétique des fragments; elle est absorbée par le réacteur et transformée en chaleur. Un réacteur industriel est donc un générateur d'énergie thermique.

Réactions de fusion 4.4.

En examinant la variation de l'énergie de liaison par nucléon L/A pour les différents noyaux (fig. 30) on aperçoit deux façons de libérer une quantité appréciable d'énergie nucléaire: on peut, en effet, produire des noyaux intermédiaires très stables ($20 < A < 150$) soit à partir de noyaux lourds ($A > 200$), soit à partir de noyaux légers ou de particules élémentaires.
Nous venons de voir que les noyaux lourds fissibles sont le «combustible» nucléaire des «réacteurs» qui alimentent les générateurs électriques des centrales nucléaires et propulsent les navires. Mais les éléments lourds sont relativement rares dans l'univers et en particulier dans l'écorce terrestre. Leurs gisements ne sont pas inépuisables à la longue.
En revanche, *les réactions de fusion* des noyaux légers donneraient accès à une source incomparablement plus grande. La synthèse du noyau He^4 à partir de 4 protons par exemple libérerait 7 MeV par nucléon soit sept fois plus qu'une réaction de fission, et 10^6 fois plus que la combustion de l'hydrogène avec de l'oxygène pur.
Cependant, le problème de réaliser une réaction de fusion convenablement contrôlée reste non résolu pour l'instant. Nous ne connaissons en fait que deux situations où la fusion de noyaux légers (Hydrogène, Deutérium-Deutérium ou Deutérium-Tritium) est produite en quantité appréciable. La première est l'explosion d'un engin thermonucléaire où sont réalisées pendant un bref instant les conditions physiques qui règnent au sein des étoiles. La seconde situation est l'intérieur des étoiles elles-mêmes. Les réactions de fusion ne peuvent en effet être entretenues de façon rentable, c'est-à-dire en produisant plus d'énergie qu'on en perd, que dans un gaz ionisé (plasma) assez dense et à une température extrêmement élevée, de l'ordre de 10^7 à $10^{9\circ}$ K. Ces conditions sont réalisées dans les étoiles et c'est effectivement la fusion de l'hydrogène en hélium qui constitue la source d'énergie principale des étoiles semblables au Soleil.

Cycle proton-proton

En comparant la probabilité de toutes les réactions de fusion réalisées individuellement au laboratoire, les astrophysiciens ont pu établir plusieurs schémas de réaction susceptibles de conduire finalement à la synthèse thermonucléaire de l'hélium.
La série de réactions la plus simple conduisant à ce résultat est le cycle (p-p) suivant:

$$\text{(a)}\quad H_1^1 + H_1^1 \rightarrow H_1^2 + e^+ + \nu \text{ (neutrino).}$$

La première réaction est donc la synthèse du deutérium à partir de deux protons, avec émission d'un électron positif et d'un neutrino. Cette réaction

est assez peu efficace mais elle fait intervenir la collision de deux protons c'est-à-dire un événement extrêmement fréquent au sein d'une étoile.

$$\text{(b)}\quad H_1^1 + H_1^2 \rightarrow \mathrm{He}_2^3 + \gamma$$

La synthèse de l'hélium 3 à partir d'un deutéron et d'un proton est au contraire une réaction très efficace, le temps de réaction moyen ne dépassant pas 6 secondes dans les conditions de la matière solaire.

$$\text{(c)}\quad \mathrm{He}_2^3 + \mathrm{He}_2^3 \rightarrow \mathrm{He}_2^4 + \mathrm{H}_1^1 + \mathrm{H}_1^1$$

La synthèse de He^4 est finalement achevée par coalescence de deux noyaux He^3 avec libération de deux protons et non pas suivant une réaction He^3 + proton que l'on pourrait imaginer.
Ces trois réactions sont exothermiques et produisent respectivement:

$$p + p \rightarrow \mathrm{D} + 1{,}44 \text{ MeV}$$
$$p + \mathrm{D} \rightarrow \mathrm{He}^3 + 5{,}49 \text{ MeV}$$
$$\mathrm{He}^3 + \mathrm{He}^3 \rightarrow \mathrm{He}^4 + 2p + 12{,}86 \text{ MeV}$$

La génération contrôlée de puissance thermonucléaire est donc réalisée dans ces gigantesques réacteurs où la gravité maintient un degré de compression suffisant. Les physiciens tentent d'en faire autant sur la Terre en évitant autant que possible de transformer notre planète en une nouvelle étoile.

Mécanique des systèmes de N particules III

1. Introduction

L'idée fondamentale sur laquelle est basée notre explication des propriétés physiques de la matière est l'hypothèse atomique. Selon cette hypothèse un échantillon de matière n'est pas une fraction d'un milieu continu mais un assemblage de particules individuelles, atomes ou molécules. La matière apparaît à nos yeux sous un aspect uni ou continu mais elle n'en possède pas moins une *structure microscopique* discontinue faite d'un nombre extrêmement grand d'atomes (ou de molécules) animés en permanence de mouvements très compliqués. Nous serons constamment conduit à comparer cet aspect apparent ou macroscopique de la matière à sa constitution réelle, microscopique ou atomique.

Nous avons vu (cours de Mécanique 1re année) comment il est possible de calculer le mouvement d'une particule ou d'un petit nombre de particules connaissant leurs positions et leurs vitesses initiales. Peut-on envisager de prédire ou tout au moins d'expliquer les propriétés des systèmes matériels à l'échelle microscopique en calculant les trajectoires de toutes les particules qui le composent? La réponse est négative et ceci, pour plusieurs raisons également rédhibitoires.

Un échantillon de 1 gramme de cuivre par exemple est constitué de 10^{22} atomes (en chiffres ronds). Il faudrait donc fixer les valeurs de 6×10^{22} paramètres, à savoir la position et les trois composantes de la vitesse de chaque atome, pour déterminer complètement l'état initial du système de particules à un instant donné. Ceci constitue une première impossibilité (pratique).

En second lieu, la distance entre deux particules voisines qui agissent l'une sur l'autre est de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques: en perma-

nence pour la matière en phase condensée (solide ou liquide), ou bien pendant l'intervalle de temps bref d'une collision en phase gazeuse. Par suite, les lois de la mécanique classique newtonienne ne sont pas applicables à cette interaction qui appelle une description quantique. Un caractère essentiel de cette description est de n'être pas rigoureusement déterministe. Il est impossible par exemple de prédire exactement la trajectoire qui sera suivie par une particule donnée à la suite d'une collision; on peut seulement connaître la probabilité de telle ou telle trajectoire. Ceci constitue une seconde impossibilité, celle-ci absolument fondamentale, de décrire le mouvement individuel de toutes les particules qui constituent un objet matériel. Nous sommes donc forcés de considérer cette agitation des atomes ou des molécules comme un mouvement erratique *imprévisible*.

Imaginons malgré tout qu'un miracle nous donne la connaissance de toutes les positions et de toutes les vitesses des atomes d'un échantillon de matière à un certain instant du futur. Cette information trop détaillée serait inexploitable et donc inutile, car nous ne sommes finalement intéressés que par les propriétés moyennes ou *macroscopiques* de l'échantillon et non par l'agitation individuelle des particules qui le composent.

Nous atteignons ici le nœud de la question: l'objet de la *thermodynamique* des systèmes matériels macroscopiques est de décrire l'état d'équilibre et de prédire l'évolution des propriétés de la matière sans référence directe à sa structure microscopique. Il s'agit donc de caractériser l'*état* d'un très grand nombre de particules par un nombre limité de grandeurs physiques telles que la pression, la température, la composition chimique moyenne, la magnétisation, etc. et de prévoir les variations de ces grandeurs qui résultent d'un changement des conditions ambiantes. Pour que ceci soit possible, il faut supposer que les constituants microscopiques de la matière ne comportent aucun «ressort» caché pouvant altérer le caractère aléatoire de leur mouvement. Ainsi les conclusions de la thermodynamique seraient viciées si les particules qui composent un échantillon de matière étaient elles-mêmes des mécanismes susceptibles de réactions individuelles autonomes; ces conclusions seraient également viciées s'il existait un mécanisme capable de sélectionner les particules suivant leurs caractéristiques microscopiques, leur vitesse par exemple («démon de Maxwell»). Une description statistique de la matière n'est donc possible qu'à la condition d'admettre une hypothèse fondamentale:

– tous les atomes ou molécules d'un échantillon homogène sont identiques (généralisation évidente à un mélange de deux ou plusieurs espèces chimiques);

– le mouvement de chaque particule est parfaitement désordonné.

Ceci est une condition restrictive sur la nature des systèmes envisagés. En pratique, cette condition est satisfaite par toutes les formes de *matière non organisée ou brute*. Ainsi la thermodynamique s'applique rigoureusement à la plaquette de matériau semi-conducteur qui constitue la partie active d'un transistor, mais absolument pas à l'ensemble des transistors constituant un calculateur électronique: un cristal semi-conducteur est en effet un échantillon de matière inorganisée tandis que le calculateur électronique est un assemblage organisé dont les éléments ne réagissent pas de façon aléatoire.

Ceci étant admis, nous allons montrer comment on peut dégager les propriétés essentielles des systèmes de particules macroscopiques en se servant de l'exemple de la matière peu dense (gaz). Cet exemple est choisi pour une raison de simplicité mais il faut garder présent à l'esprit que l'objet de la thermodynamique est de décrire toute forme de matière, condensée ou non. Cette généralité sera d'ailleurs mise en lumière dans la dernière partie de cet ouvrage (Thermodynamique Statistique).

2. Etat d'équilibre et fluctuations

Répartition aléatoire de particules dans une boîte 2.1.

Considérons pour commencer un système très simple constitué par N particules ou billes indéformables qui se meuvent dans une boîte au hasard des collisions. Supposons de plus que cette boîte soit séparée en deux moitiés géométriquement égales sans gêner en rien le libre mouvement des particules: on peut imaginer par exemple qu'une moitié de la boîte est éclairée par le soleil tandis que l'autre est à l'ombre (fig. 1). Soit n le nombre de particules dans la moitié gauche à un instant donné et $(N\text{-}n)$ le nombre de particules dans la moitié droite. Comme rien ne distingue du point de vue mécanique une moitié de la boîte de l'autre, on s'attend à trouver le même nombre de particules d'un côté et de l'autre. En fait, cette égalité est seulement approximative à un instant donné: au cours de l'évolution du système des particules quittent la moitié gauche pour entrer dans la droite et inversement, de sorte que les populations n et $(N\text{-}n)$ changent ou *fluctuent* continuellement. A l'exception des collisions purement aléatoires, les particules se déplacent indépendamment les unes des autres et par conséquent, une particule donnée a exactement une chance sur deux de se trouver dans la moitié gauche, par exemple. Les 2^N arrangements

possibles ou façons de répartir les N particules entre les deux moitiés de la boîte sont donc tous également probables.

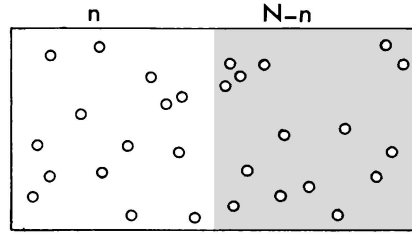


FIGURE 1

Distribution aléatoire de N particules dans une boîte partagée en deux moitiés.

Discutons d'abord le cas extrême où la boîte ne contiendrait que deux particules numérotées 1 et 2. Il y a quatre arrangements distincts de ces particules, à savoir (fig. 2):

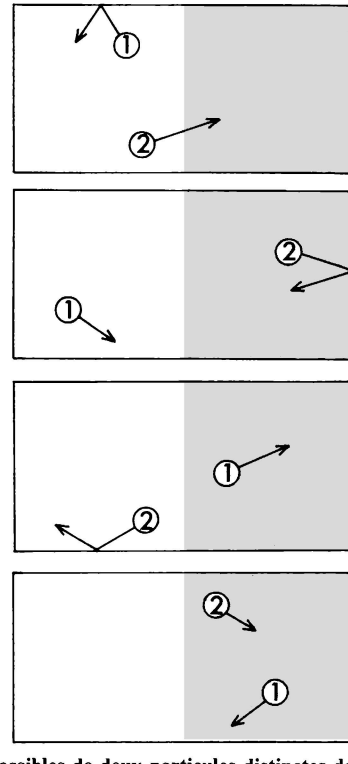


FIGURE 2

Les quatre arrangements possibles de deux particules distinctes dans les deux moitiés de la boîte.

– 1 et 2 à gauche;
– 1 à gauche et 2 à droite;
– 2 à gauche et 1 à droite;
– 1 et 2 à droite.

D'un point de vue «macroscopique» nous ne distinguons pas deux arrangements qui ne diffèrent que par le numéro des particules (caractère typiquement microscopique) et nous ne voyons par conséquent que trois *états* distincts:

– deux particules «comprimées» dans la moitié gauche;
– «densité uniforme»: une particule dans chaque moitié de la boîte;
– deux particules dans la moitié droite.

Or, il y a deux façons différentes du point de vue microscopique de réaliser l'état correspondant à une densité uniforme: celui-ci a donc une probabilité double (0,5) de celle des états «comprimés» (probabilité 0,25 chacun). On peut étendre ce raisonnement à un système de N particules occupant la boîte dans les mêmes circonstances. Une *distribution macroscopique* du système sera caractérisée par le nombre n de particules dans la moitié gauche par exemple, sans spécifier quelle particule (numérotée de 1 à N) est à gauche ou à droite. Cette répartition peut donc être réalisée de C_N^n façons différentes, C_N^n étant le nombre des combinaisons de N particules n à n (voir annexe I):

$$C_N^n = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}$$

Par suite la probabilité $P(n)$ de la répartition en question est:

$$P(n) = \frac{C_N^n}{2^N} = \frac{N!}{2^N n!\,(N-n)!} \tag{1}$$

Il va de soi que l'on peut *épuiser* les 2^N arrangements possibles des N particules identifiables entre les deux moitiés de la boîte, en énumérant toutes les combinaisons depuis $n = 0$ jusqu'à $n = N$. Par suite, les probabilités définies par (1) satisfont la relation:

$$\sum_{n=0}^{N} P(n) = 1 \tag{2}$$

La distribution *la plus probable* est la répartition macroscopique dont la probabilité est la plus grande. Il est évident d'après la forme de (1) que ce maximum est obtenu pour:

$$n = N-n$$

ou encore

$$n = N/2$$

Population moyenne

Chaque valeur n du nombre de particules dans la moitié gauche est observée avec une probabilité $P(n)$. La moyenne des valeurs observées dans une suite d'essais suffisamment nombreux est donc:

$$\bar{n} = \sum_n nP(n) \tag{3}$$

A cause de la symétrie des coefficients C_N^n:

$$C_N^n = C_N^{N-n}$$

les probabilités $P(n)$ prennent la même valeur pour deux distributions symétriques n et $(N\text{-}n)$. Par suite, on peut transformer (3) comme suit:

$$\bar{n} = \frac{1}{2}\sum_n [n+(N-n)]P(n) = \frac{N}{2}\sum_n P(n)$$

d'où l'on déduit le résultat attendu:

$$\bar{n} = N/2 \tag{4}$$

2.2. Notion d'état macroscopique

On a représenté les probabilités $P(n)$ pour des systèmes contenant $N = 20$, 200 et 2000 particules respectivement (fig. 3, *a*, *b* et *c*) en fonction de l'écart relatif par rapport à la population la plus probable $N/2$. Ces trois diagrammes illustrent une propriété essentielle des distributions aléatoires d'un grand nombre N d'objets: les populations n observées avec une probabilité non négligeable au cours d'une série d'essais sont proches de la valeur moyenne $\bar{n}$ et ceci d'autant plus (en valeur relative) que le nombre N est grand. En d'autres termes, les variations ou *fluctuations* de la population n sont petites par rapport à la moyenne.

Pour donner une expression quantitative de cette propriété, nous allons utiliser le résultat de l'Annexe III donnant la valeur approximative de la probabilité $P(n)$ au voisinage de la population la plus probable $\bar{n}$ (distribution de Gauss). La distribution de Gauss est exprimée en fonction de l'écart:

$$\Delta n = n - \bar{n}$$

On a trouvé:

$$P(n) \simeq \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-\frac{2(\Delta n)^2}{N}} \tag{5}$$

On caractérise l'ampleur des fluctuations par l'écart quadratique moyen:

$$\overline{\Delta n^2} = \sum_n (n-\bar{n})^2 P(n)$$

Soit approximativement:

$$\overline{\Delta n^2} \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta n)^2 \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-\frac{2(\Delta n)^2}{N}} d(\Delta n) = \frac{N}{4} \qquad (6)$$

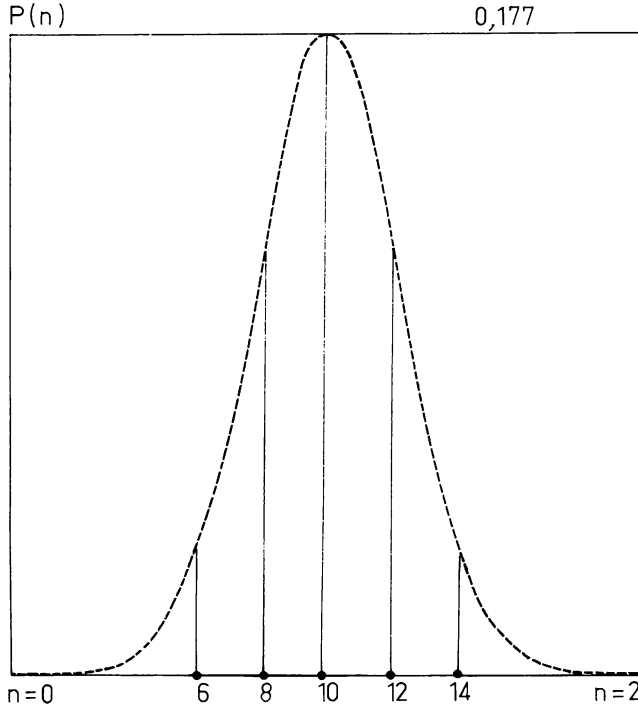


FIGURE 3a

Probabilités relative des différentes distributions n, N−n pour une population de N = 20 particules.

Ce résultat très important indique que les fluctuations «normales», c'est-à-dire probables de la population n d'une moitié de la boîte sont de l'ordre de grandeur de $(\bar{n})^{1/2}$. Lorsque la population totale N augmente, les fluctuations augmentent également mais moins vite que N, de sorte que leur importance relative diminue comme le montre l'exemple de la figure 3:

$N = 20$	$[\overline{\Delta n^2}]^{1/2} = 2{,}2$	$\frac{[\overline{\Delta n^2}]^{1/2}}{\bar{n}} = 0{,}22$
200	$= 7$	$= 0{,}07$
2000	$= 22$	$0{,}002$

Dans un échantillon macroscopique de matière, par exemple un litre de gaz dans les conditions normales, on trouve plus de 10^{22} molécules. Si le volume contenant ce gaz est partagé en deux parties égales, les fluctuations du nombre de molécules dans un compartiment sont donc de l'ordre de 10^{-11} en valeur relative, c'est-à-dire excessivement petites.

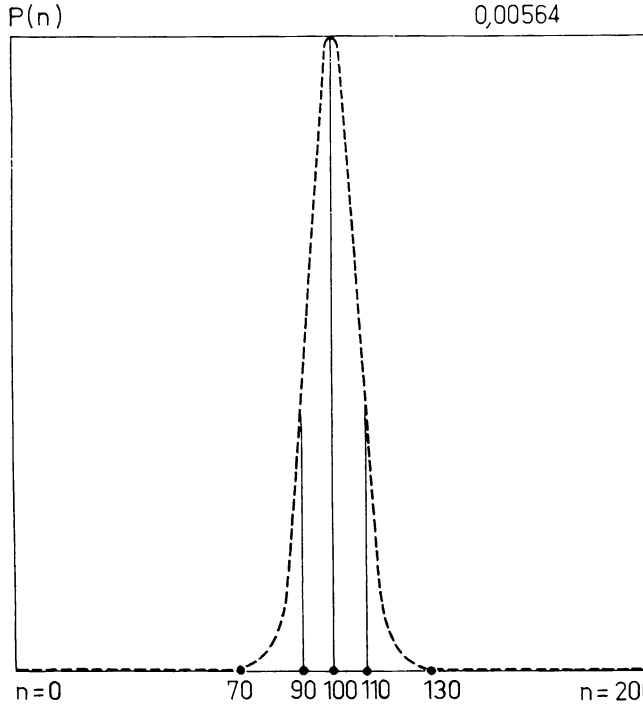


FIGURE 3b

Comme fig. 3a pour une population de $N = 200$ particules.

On pourra donc négliger les fluctuations et considérer, avec une excellente approximation, que la population de l'échantillon constitué par une moitié de la boîte est *constante* et égale à sa valeur moyenne $\bar{n}$. Ceci est une vaste simplification du problème, résultant uniquement du fait que nous avons affaire à de très grandes collections d'objets identiques et statistiquement indépendants. A cause du nombre très élevé de particules qui participent au mouvement, les répartitions possibles sont, pour une écrasante majorité, très peu différentes de la répartition la plus probable. Il devient donc possible de négliger purement et simplement l'agitation très compliquée des particules et de considérer l'ensemble des répartitions résultant de cette agitation comme un *état macroscopique unique* coïncidant

avec la répartition la plus probable. Nous appellerons donc état macroscopique ou tout simplement état d'un échantillon de matière un ensemble de situations ou états microscopiques des particules de l'échantillon, pour lesquels les paramètres globaux tels que le nombre de particules dans un volume donné, l'énergie totale, etc. sont très peu différents de leur valeur la plus probable.

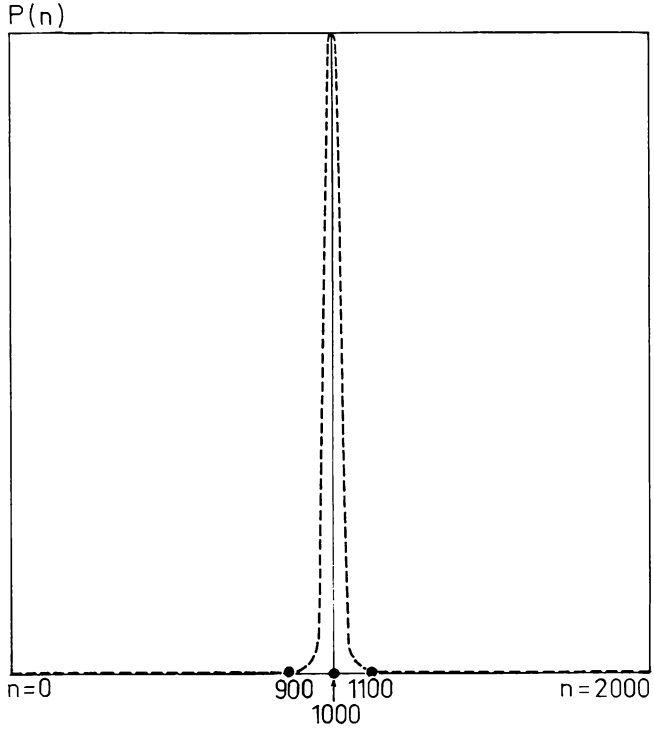


FIGURE 3c

Comme fig. 3a pour une population de N = 2000 particules.

2.3. Evolution irréversible d'un système macroscopique

L'irréversibilité des phénomènes naturels est un fait d'observation courante. Le thème du vase brisé, la fragilité des roses, etc. ont inspiré d'innombrables auteurs. Ce concept nous est si familier que nous associons naturellement à la notion de durée, l'idée d'écoulement à sens unique du temps du passé vers l'avenir: nous concevons naturellement l'impossibilité fondamentale de «remonter le temps» pour reconstituer exactement une situation antérieure. Ce fait expérimental n'est pourtant pas une conséquence directe des lois de la mécanique qui sont, elles, parfaitement réversibles:

si un certain mouvement est réalisable, le mouvement inverse où toutes les vitesses sont renversées est également une solution valide des équations dynamiques.

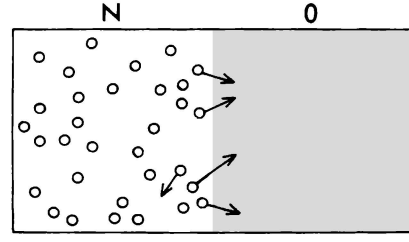


FIGURE 4

Etat initial particulier: peut être obtenu en comprimant les particules dans la moitié gauche de la boîte.

Considérons par exemple la situation représentée par la figure 4, où l'ensemble des N particules contenues dans la boîte est concentré dans la moitié gauche, la moitié droite étant vide. Ceci est une répartition des particules possible mais très peu probable comme on le voit aisément d'après l'expression (1). La probabilité de cet état macroscopique est en effet:

$$P(0) = P(N) = \frac{1}{2^N}$$

Si le nombre N de particules est tant soit peu élevé, cette probabilité est excessivement faible, par exemple:

$$\begin{array}{ll} N = 20 & P(0) \simeq 10^{-6} \\ \quad 200 & \quad\;\; 10^{-60} \\ \quad 2000 & \quad\;\; 10^{-602} \end{array}$$

Il faut insister sur l'ordre de grandeur extrêmement petit de ces probabilités. Si on admet que le chemin parcouru par une particule entre deux collisions est de l'ordre de 10^{-6} m et que cette distance est parcourue en 10^{-9} seconde environ, si on admet en outre que la «durée» d'un état de mouvement microscopique est inversement proportionnelle au nombre total de collisions, on voit qu'un système de quelques milliers de particules connaît de l'ordre de 10^{12} états de mouvement distincts par seconde. D'autre part, l'âge de la terre est de l'ordre de 4 milliards d'années soit 10^{17} secondes. Si un groupe de N particules avait pu être enfermé dans une boîte à l'origine de la planète et observé continuellement pendant cette période, on aurait:

- une quasi certitude que la répartition $0-N$ ait été observée au moins une fois si $N = 20$;
- une chance sur 10^{31} que cette répartition se soit produite spontanément si $N = 200$;
- une chance sur 10^{573} si $N = 2000$.

Ces probabilités sont si faibles qu'elles perdent toute signification physique. Elles signifient effectivement *jamais* en ce qui concerne la physique expérimentale.

On peut considérer, du point de vue du physicien, qu'une fluctuation spontanée conduisant à une répartition des particules très différente de la distribution la plus probable ne se *produira jamais*. Si le système se trouve initialement dans la situation de la figure 4 par exemple, soit par construction, soit par l'action d'un agent extérieur (un piston enfoncé puis subitement retiré) *l'évolution spontanée* conduit à une distribution sensiblement uniforme des particules dans toute la boîte, c'est-à-dire à l'état macroscopique le plus probable défini au paragraphe 2.2. Cette évolution est *irréversible*: le système ne retournera jamais spontanément à l'état initial différent de l'état le plus probable. L'état le plus probable est donc un état d'équilibre stable (fig. 5). Noter que l'écart entre les diffé-

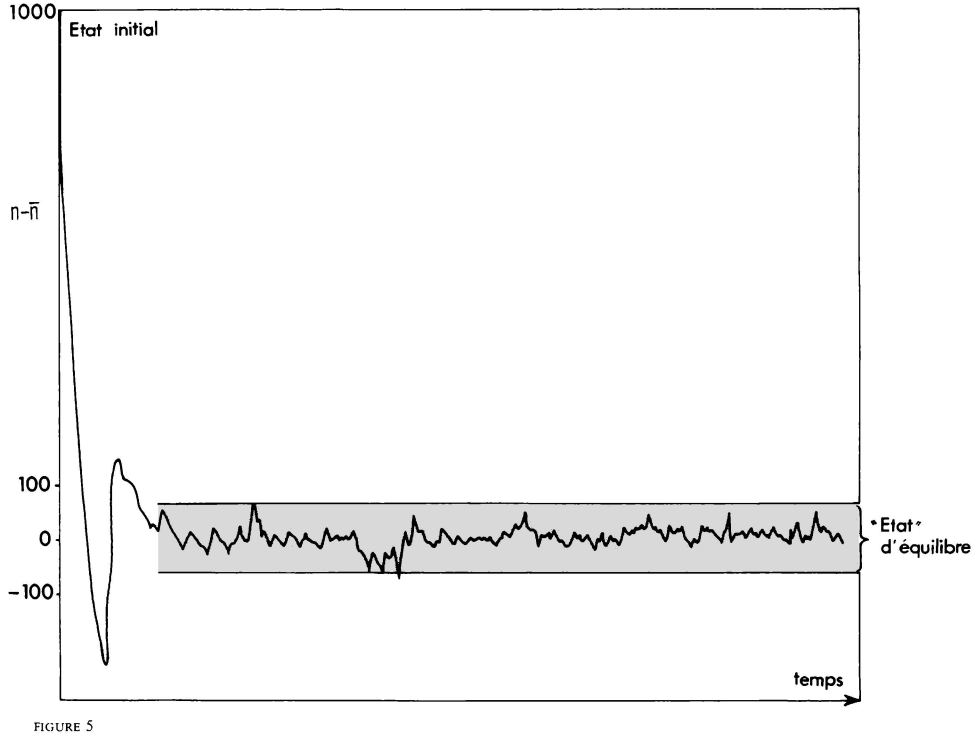


FIGURE 5

Relaxation de l'état initial de la figure précédente vers « l'état d'équilibre » pour une population N = 2 000 particules.

rentes répartitions qui sont considérées ici comme constituant l'état macroscopique unique est relativement grand (5 à 10%) parce que l'échantillon considéré ne comprend que 2000 particules.

2.4. Valeurs moyennes

2.4.1. MOYENNE TEMPORELLE

Considérons une particule bien déterminée, numérotée par l'indice k, appartenant à un système macroscopique de N particules identiques (on généralisera aisément au cas d'un mélange contenant plusieurs espèces de particules) et soit q^k une grandeur quelconque attachée à cette particule: l'abscisse suivant un axe Ox par exemple, ou bien une composante de la vitesse, ou bien l'énergie cinétique ou toute autre grandeur physique. Le système évolue constamment à l'échelle microscopique et par conséquent, la grandeur q^k change constamment au cours du temps. On appellera alors moyenne de cette grandeur pendant un intervalle de temps T l'expression:

$$\overline{q^k} = \frac{1}{T}\int_0^T q^k(t)dt \tag{7}$$

Si le système de particules en question ne subit aucune variation systématique au cours du temps – on dit alors que le système est *stationnaire* – la moyenne ainsi définie est indépendante de l'instant $t = 0$ choisi pour commencer l'intégration et également indépendante de la durée T de l'intégration pourvu que celle-ci soit suffisamment longue pour que l'effet des fluctuations instantanées soit négligeable.

> Cette dernière notion est en fait assez délicate car la «durée suffisante» dépend de la grandeur physique considérée. Nous verrons par exemple qu'une particule possédant un excès d'énergie cinétique, le perd après quelques collisions avec les particules voisines, c'est-à-dire en un temps très bref. On dit que le *temps de relaxation* de l'énergie est court: une fraction de microseconde au plus dans un gaz normalement dense. La «durée suffisante» est donc de l'ordre de quelque 10^{-6} secondes. Il n'en serait pas du tout ainsi si la grandeur considérée était la position x, y ou z de la particule. Il suffit de considérer la lente diffusion du vin dans l'eau ou des molécules de sucre dans une tasse de café non agitée pour se rendre compte du temps de relaxation nécessaire pour atteindre une distribution homogène: ce temps de relaxation est de quelques minutes, de sorte que la «durée suffisante» est dans ce cas 10^3 à 10^4 secondes.

Il est possible de présenter la même moyenne $\overline{q^k}$ en regroupant, à l'intérieur de la période d'intégration T, tous les intervalles pendant lesquels la gran-

deur $q^k(t)$ prend une certaine valeur q_i. D'une façon plus précise, soit ΔT_i la somme de tous les intervalles de temps de la période T pendant lesquels $q^k(t)$ a une valeur comprise entre $(q_i - \Delta q)$ et $(q_i + \Delta q)$ (fig. 6). Lorsque la durée T est «suffisamment» étendue, le rapport $\Delta T_i/T$ est la probabilité de trouver la grandeur q^k attachée à la k^e particule dans l'intervalle de valeurs possibles $q_i \pm \Delta q$.

$$\frac{\Delta T_i}{T} = \text{probabilité } (q^k \in q_i \pm \Delta q)$$

Nous supposerons toujours que rien ne distingue une particule d'une autre, pas même les conditions initiales du mouvement si l'on attend suffisamment longtemps. La probabilité ci-dessus est donc la même *quelle que soit la particule k considérée*. Nous dénoterons cette probabilité applicable à toutes les particules par le symbole $P(q_i)$.

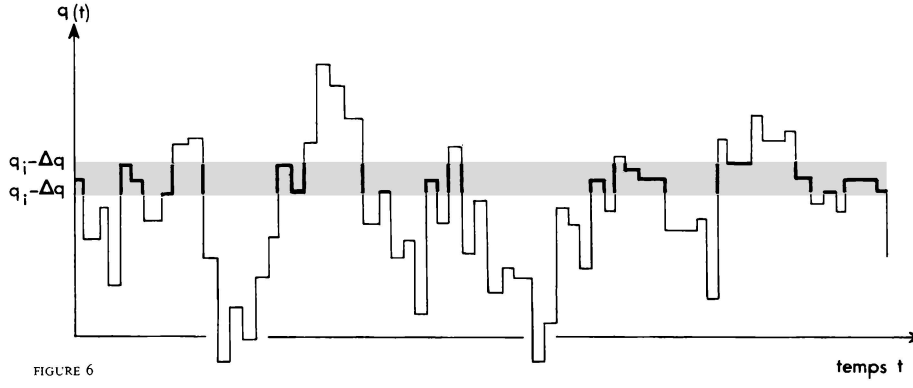


FIGURE 6

Analyse d'une grandeur aléatoire q(t) en fonction de l'amplitude.

Ceci posé, lorsque l'ensemble des intervalles $(q_i \pm \Delta q)$ recouvre exactement et sans double emploi, toutes les valeurs possibles de la grandeur q, la somme des ΔT_i est égale à T:

$$T = \sum_i \Delta T_i,$$

et l'intégrale (7) peut, dans la limite $\Delta q \to 0$, être écrite sous la forme équivalente:

$$\bar{q} = \sum_i q_i \frac{\Delta T_i}{T} = \sum_i q_i P(q_i) \tag{8}$$

Noter que l'on a omis l'indice k puisque l'expression (8) est indépendante de la particule choisie.

2.4.2. MOYENNE SUR UN ENSEMBLE

On peut d'autre part adopter un point de vue tout à fait différent et considérer, à un instant t donné, l'ensemble des N particules appartenant au système macroscopique et définir la moyenne d'une grandeur q sur l'ensemble:

$$\langle q \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} q^k(t) \tag{9}$$

Noter que cette moyenne $\langle q \rangle$ est en toute rigueur une fonction du temps. Cependant, si le système macroscopique est *stationnaire*, cette moyenne ne subit aucune variation systématique mais seulement des fluctuations négligeables (voir 2.2). Nous considérons donc la moyenne $\langle q \rangle$ comme invariable.

Il est possible de définir cette moyenne d'une façon équivalente en groupant les N particules par classes correspondant chacune à une valeur q_i de la grandeur q. Plus précisément, soit à l'instant t, $n_i(t)$ le nombre de particules pour lesquelles la grandeur q a une valeur comprise entre $q_i - \Delta q$ et $q_i + \Delta q$. Pour un échantillon de matière macroscopique $n_i(t)$ est un nombre très grand dont les fluctuations autour de la moyenne temporelle $\overline{n_i}$ sont pratiquement négligeables. Le rapport $n_i(t)/N$ est donc très peu différent de $\overline{n_i}/N$ lui-même égal à la *probabilité* $P(q_i)$ de trouver la valeur de la grandeur q pour une particule quelconque, comprise dans l'intervalle $q_i \pm \Delta q$:

$$\frac{n_i(t)}{N} \simeq \frac{\overline{n_i}}{N} = P(q_i) \tag{10}$$

Lorsque l'ensemble des intervalles $(q_i \pm \Delta q)$ recouvre exactement et sans double emploi toutes les valeurs possibles de la grandeur q, la réunion des classes $n_i(t)$ est l'ensemble des N particules:

$$N = \sum_i n_i(t) = \sum_i \overline{n_i}$$

et la somme (9) peut dans la limite $\Delta q \to 0$, être réorganisée sous la forme:

$$\langle q \rangle \simeq \sum_i q_i \frac{\overline{n_i}}{N} = \sum_i q_i P(q_i) \tag{11}$$

Conclusion: la moyenne $\langle q \rangle$ d'une grandeur sur l'ensemble des particules d'un système macroscopique *à un instant donné*, est égale à la moyenne temporelle $\bar{q}$ de cette même grandeur *pour une particule donnée* prise sur un intervalle de temps suffisamment long. On ne distingue plus désormais entre les deux moyennes et on utilisera la notation unique $\bar{q}$:

$$\bar{q} = \langle q \rangle \tag{12}$$

Pour l'étudiant soucieux de rigueur mathématique, les développements des deux paragraphes précédents ne seront pas acceptés comme une démonstration parfaite. Pour cet étudiant disons tout de suite qu'il s'agit d'un des principes les plus délicats de la mécanique statistique. L'égalité des deux moyennes résulte de :

(a) la commutativité des deux opérateurs (7) et (9) appliqués aux fonctions $q^k(t)$;

(b) l'hypothèse que toute particule est équivalente à n'importe quelle autre et occupe en particulier tous les états de mouvement possibles au cours d'une période assez longue (hypothèse ergodique);

(c) la définition d'un système stationnaire: pas de variation systématique à long terme, même lorsque l'intervalle d'intégration T est étendu à l'infini.

En effet:

$$\langle \overline{q^k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \left\{ \frac{1}{T} \int_0^T q^k(t) dt \right\}$$

$$= \frac{1}{T} \int_0^T \left[\frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} q^k(t) \right] dt = \overline{\langle q(t) \rangle}$$

Or, la moyenne temporelle $\overline{q^k}$ est la même pour toutes les particules lorsque la durée d'intégration T est «suffisamment» longue (hypothèse ergodique). Donc:

$$\langle \overline{q^k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \overline{q^k} = \overline{q} \text{ lorsque } T \to \infty$$

D'autre part, la moyenne $\langle q(t) \rangle$ ne subit que des fluctuations excessivement petites lorsque le nombre N de particules est très grand (système macroscopique stationnaire):

$$\langle q(t) \rangle = \text{constante} = \overline{\langle q(t) \rangle} \text{ lorsque } N \to \infty$$

D'où résulte finalement la propriété (12) pour un système *ergodique stationnaire*.

3. Théorie cinétique des gaz

Le gaz parfait 3.1.

On sait que tout échantillon macroscopique de matière est constitué d'un nombre extrêmement grand d'atomes ou de molécules. Ainsi par exemple, une *molécule-gramme* d'un gaz ou liquide, c'est-à-dire 2 grammes d'hydrogène ou 28 grammes d'azote, contient approximativement $N = 6 \times 10^{23}$ molécules individuelles. Toutes ces molécules sont en mouvement sous l'action de leurs poids (que nous négligerons pour le moment) et des forces exercées par une particule sur les voisines.

L'ensemble possède donc une énergie mécanique très importante emmagasinée à la fois sous la forme d'énergie cinétique des molécules en mouvement et d'énergie potentielle des liaisons entre molécules.
L'étude complète des échanges entre ces différentes formes d'énergie et avec le milieu extérieur permet de rendre compte exactement des propriétés macroscopiques de la matière. Mais l'établissement de ce bilan énergétique est un problème difficile en général. C'est pourquoi nous considérons pour commencer un exemple particulièrement simple de système macroscopique: *le gaz parfait.*
Un gaz parfait est un système composé de particules ou molécules sans autre interaction mutuelle que des *collisions élastiques instantanées.* L'effet de ces collisions est de changer la direction du mouvement des particules qui est rectiligne et uniforme entre deux collisions successives. A cause de ces collisions multiples et aléatoires, toutes les particules sont distribuées de façon *homogène* dans tout le volume offert et leurs vitesses sont distribuées de façon *isotrope* dans toutes les directions.

> En réalité une collision de deux molécules est la manifestation d'une force répulsive de nature électrique. C'est donc bien une interaction moléculaire. Mais sa portée est extrêmement courte. Aussi la fraction du temps pendant laquelle une molécule donnée subit cette action est-elle négligeable lorsque le gaz est suffisamment peu dense. La trajectoire d'une particule est donc essentiellement constituée de trajets rectilignes (principe de l'inertie) interrompus par des collisions assimilables à des points anguleux. On se reportera au paragraphe 1.2 de la seconde partie de cet ouvrage pour voir la description détaillée de la collision de deux particules chargées par exemple.

Libre parcours moyen

La distance rectiligne parcourue par une molécule entre deux collisions successives varie naturellement dans de larges limites. Il est intéressant toutefois d'estimer un ordre de grandeur des segments de trajectoire rectilignes. On appelle *libre parcours moyen* la valeur moyenne des distances parcourues par une particule d'un gaz entre deux collisions successives. Nous allons voir que le libre parcours moyen ne dépend que de la «section droite» des particules et de leur densité.

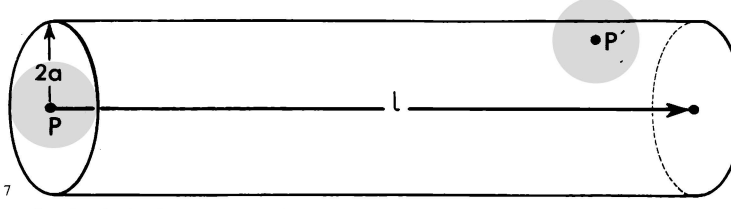


FIGURE 7
Volume d'action balayé par une particule P de «rayon» a.

On peut en effet assimiler une collision de deux molécules du gaz au choc de deux sphères rigides de rayon égal à la portée a de la force intermoléculaire. En d'autres termes, il y aura collision chaque fois qu'une particule approche d'une autre à une distance inférieure ou égale à $2a$. Une particule se déplaçant en ligne droite entrera en collision avec la première particule qui se trouve sur son chemin à l'intérieur d'un cylindre à base circulaire de rayon $2a$ (fig. 7). On appelle section efficace de choc $\sigma = 4\pi a^2$, la section droite de ce «cylindre d'action». On obtiendra une estimation du libre parcours moyen l en admettant qu'une collision se produit en moyenne chaque fois que le «volume d'action» balayé atteint la valeur $1/n$, c'est-à-dire le volume contenant en moyenne une particule (n est la densité du gaz exprimée en nombre de particules par unité de volume). Ainsi:

$$l \simeq \frac{1}{n\sigma} \tag{13}$$

Ce raisonnement trop simple escamote en fait une difficulté: le mouvement relatif des molécules l'une vers l'autre modifie quelque peu la probabilité de collision. Mais le résultat (13) est néanmoins exact à un facteur numérique près ($1/\sqrt{2}$) et en tout cas, bien assez précis pour un ordre de grandeur. Dans l'air à la pression atmosphérique et à la température ordinaire, la densité n est environ:

$$\frac{6 \times 10^{23}}{22400} \simeq 2{,}7 \times 10^{19} \text{ particules/cm}^3$$

On peut prendre pour rayon d'action a la dimension typique des molécules d'oxygène et d'azote soit 1 Å ou 10^{-8} cm. La section efficace σ est donc de l'ordre 12×10^{-16} cm^2 et le libre parcours moyen:

$$l \simeq \frac{1}{2{,}7 \times 10^{19} \times 12 \times 10^{-16}} \simeq 3 \times 10^{-5} \text{ cm} \tag{14}$$

Cette longueur est très courte devant les dimensions d'un échantillon de matière usuel (1 cm^3). Mais il n'en est plus de même lorsque l'on abaisse la pression sensiblement en dessous de la valeur normale. On sait par exemple réaliser au laboratoire et industriellement des «vides» où la pression résiduelle de l'air est seulement 10^{-8} fois la pression atmosphérique. La densité n est proportionnelle à la pression; dans un tel gaz raréfié, le libre parcours moyen est donc beaucoup plus grand, de l'ordre de:

$$l \simeq \frac{1}{2{,}7 \times 10^{11} \times 12 \times 10^{-16}} \simeq 3 \times 10^{3} \text{ cm} = 30 \text{ m}$$

Ce libre parcours moyen est nettement plus grand que les récipients courants et la tuyauterie, de sorte qu'on ne peut plus considérer le gaz raréfié comme un fluide continu.

La notion de libre parcours moyen est importante pour préciser la nature de l'approximation faite en assimilant un échantillon de matière à un gaz parfait. Si petit que soit l dans un gaz ordinaire comme l'air à la pression atmosphérique (14), le libre parcours moyen est cependant beaucoup plus grand que la longueur d'interaction ou portion de la trajectoire le long de laquelle une particule ressent l'action d'une particule voisine (de l'ordre des dimensions moléculaires soit 10^{-8} à 10^{-7} cm). Dans ce cas, les molécules sont la majeure partie du temps (99% ou 99,9%) hors de portée des forces inter-moléculaires. Ceci constitue le critère de validité de l'approximation du gaz parfait: il faut que le libre parcours moyen soit beaucoup plus grand que les dimensions d'une molécule. Tout échantillon de gaz suffisamment peu dense ou raréfié approche donc aussi près que l'on veut du cas idéal du gaz parfait.

Energie d'un gaz parfait 3.2.

3.2.1. ÉNERGIE TOTALE ET ÉNERGIE MOYENNE

D'après sa définition même, un gaz parfait est un système matériel constitué de particules indépendantes (sauf pour une proportion négligeable d'entre elles qui sont à un instant donné en train de subir une collision). Ces particules ne sont soumises à aucune force: leur énergie potentielle est donc constamment nulle (à l'exception des collisions que nous négligeons). L'énergie mécanique du système est alors simplement l'énergie cinétique des particules. On appelle *énergie interne* U cette énergie emmagasinée dans un échantillon de matière. On ne tient pas compte pour le moment de l'énergie stockée éventuellement à l'intérieur des molécules mêmes: énergie cinétique de la rotation d'une molécule polyatonique autour de son centre de gravité ou énergie des vibrations des atomes à l'intérieur d'une molécule complexe. Le raisonnement que nous allons développer ne s'applique donc en toute rigueur qu'au gaz parfait *monoatomique*. L'énergie interne d'un échantillon de gaz parfait monoatomique est:

$$U = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \ldots = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2} m_k v_k^2 \qquad (15)$$

La sommation est étendue aux N molécules qui constituent l'échantillon; m_k et v_k sont la masse et la vitesse de la k^e molécule. Si les molécules sont identiques, l'énergie cinétique moyenne par molécule est:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{U}{N}$$

Rappelons que cette moyenne (16) définie sur un ensemble de N particules identiques, est également la moyenne des valeurs de l'énergie cinétique

d'une particule donnée pendant un intervalle de temps assez long (voir paragraphe 2.4.2). Nous irons plus loin encore et nous allons démontrer que même si les molécules *ne sont pas toutes identiques* (exemple: mélange de plusieurs gaz parfaits simples), leur énergie cinétique moyenne est la même.

3.2.2. THÉORÈME DE L'ÉQUIPARTITION DE L'ÉNERGIE

Cette propriété est une conséquence des lois dynamiques applicables à la collision de deux particules. Soient (1) et (2) deux molécules entrant en collision, m_1 et m_2 leur masse, $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}_2$ leur vitesse avant le choc, $\mathbf{v}'_1$ et $\mathbf{v}'_2$ leur vitesse après le choc. La conservation de la quantité de mouvement totale et la conservation de l'énergie cinétique totale (choc élastique) permettent d'écrire:

$$\begin{aligned} m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 &= m_1\mathbf{v}'_1 + m_2\mathbf{v}'_2 \\ m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 &= m_1 v_1'^2 + m_2 v_2'^2 \end{aligned}$$

soit, avec un réarrangement simple:

$$\begin{aligned} m_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}'_1) &= m_2(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2) \\ m_1(v_1^2 - v_1'^2) &= m_2(v_2'^2 - v_2^2) \end{aligned}$$

et par suite:

$$\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_2 + \mathbf{v}'_2$$

Eliminant $\mathbf{v}'_2$ entre ces deux dernières relations, on obtient:

$$\mathbf{v}'_1 = \frac{(m_1 - m_2)\mathbf{v}_1 + 2m_2\mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}$$

Calculons maintenant la variation $\Delta\varepsilon_1$ de l'énergie cinétique de la molécule (1) par exemple au cours du choc. On trouve avec un peu d'algèbre:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_1 &= \frac{1}{2} m_1(v_1'^2 - v_1^2) \\ &= \frac{2m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}\left[m_2 v_2^2 - m_1 v_1^2 + (m_1 - m_2)\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2\right] \end{aligned}$$

En moyenne, sur un ensemble de collisions de ce type, on a donc:

$$\overline{\Delta\varepsilon_1} = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}\left[\overline{\varepsilon_2} - \overline{\varepsilon_1} + \frac{1}{2}(m_1 - m_2)\overline{\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2}\right]$$

Puisque le gaz est *isotope* il y a autant de collision pour lesquelles le produit scalaire $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2$ est positif que de cas où $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2$ est négatif. Par suite, la moyenne $\overline{\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2}$ est nulle et l'expression ci-dessus se réduit à:

$$\overline{\Delta\varepsilon_1} = \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}\left[\overline{\varepsilon_2} - \overline{\varepsilon_1}\right] \tag{17}$$

Puisque le gaz est dans un *état d'équilibre*, l'énergie moyenne des molécules du type (1) ne peut ni augmenter ni diminuer d'une façon systématique. C'est-à-dire $\overline{\Delta\varepsilon_1} = 0$. Il faut donc que:

$$\overline{\varepsilon_1} = \overline{\varepsilon_2} \tag{18}$$

Cette propriété très importante est un cas particulier de l'équipartition de l'énergie entre une assemblée d'objets interagissant faiblement (voir plus loin le chapitre Mécanique statistique). Ainsi chaque molécule d'un gaz parfait a en moyenne la *même énergie cinétique*, quelle que soit sa masse. On peut donc écrire, même pour un mélange de N molécules différentes:

$$U = N\bar{\varepsilon} \tag{19}$$

Mouvement brownien

Des particules colloïdales en suspension dans un liquide peuvent être considérées comme une espèce de particules très lourdes qui participent à l'agitation générale de toutes les molécules du fluide. Une particule colloïdale de diamètre 10^{-4} cm par exemple est observable au microscope: on la voit animée d'une agitation constante et tout à fait désordonnée (fig. 8). Ce phénomène appelé *mouvement brownien* d'après

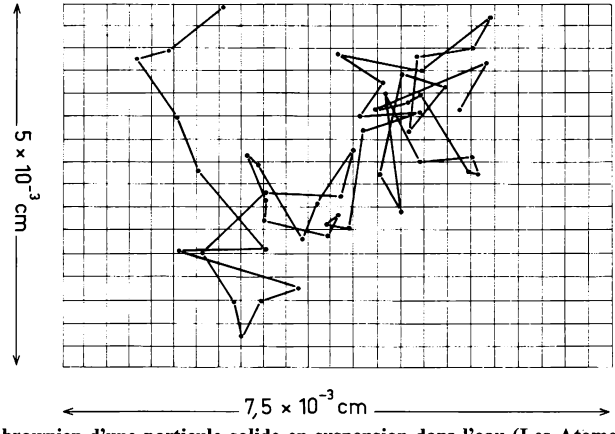


FIGURE 8

Mouvement brownien d'une particule solide en suspension dans l'eau (Les Atomes, J. PERRIN).

le nom du botaniste anglais Brown qui l'observa pour la première fois, est une image ralentie du mouvement des molécules elles-mêmes (qui demeurent invisibles). Une particule colloïdale est en effet assez petite pour que les collisions successives des molécules du fluide soient bien séparées. On obtient l'ordre de grandeur de la vitesse V du mouvement brownien d'une particule de masse M en appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie avec les molécules du fluide (masse m, vitesse v):

$$\frac{1}{2} M\overline{V^2} = \frac{1}{2} m\overline{v^2}$$

3.2.3. DÉFINITION DE LA TEMPÉRATURE CINÉTIQUE

L'agitation plus ou moins rapide des molécules d'un gaz a évidemment une importance essentielle pour déterminer les propriétés sensibles (macroscopiques) de cet échantillon de matière. Le théorème d'équipartition de l'énergie montre que cette agitation est déterminée par *un seul paramètre*, l'énergie cinétique moyenne $\bar{\varepsilon}$ d'une particule quelconque du système.
On donne à ce paramètre essentiel le nom de *température cinétique* du gaz (symbole T), exprimée en fonction d'une unité spéciale, le *degré Kelvin* (symbole ° K) par la relation de définition:

$$\boxed{\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT} \tag{20}$$

k est la constante de Boltzmann:

$$k = 1{,}38 \times 10^{-23} \text{ Joule } (^\circ \text{ K})^{-1}$$

Plus un échantillon de matière est chaud (température élevée), plus l'agitation des molécules est intense. Dans l'air à la température ordinaire ($T \simeq 300^\circ$ K) on obtient par exemple l'ordre de grandeur de la vitesse des molécules d'azote ($m = 28 \times 1{,}67 \times 10^{-27}$ kg):

$$\bar{\varepsilon} \simeq \frac{3}{2} \times 1{,}38 \times 10^{-23} \times 300 \text{ Joule}$$

$$\overline{v^2} \simeq \frac{3 \times 1{,}38 \times 10^{-23} \times 300}{28 \times 1{,}67 \times 10^{-27}} \simeq 3{,}8 \times 10^5 \, m^2 s^{-2}$$

soit:

$$\bar{v} \simeq 600 \, ms^{-1}$$

Pression d'un gaz parfait 3.3.

3.3.1. CHOC D'UNE MOLÉCULE SUR LA PAROI

Un échantillon de matière gazeuse ne peut pas exister en équilibre isolé (dans le vide) car les molécules se trouvant à la frontière s'échapperaient continuellement sans retour. Un gaz emplit donc entièrement l'espace qui lui est offert à l'intérieur d'un récipient. Ceci nous amène à considérer l'action mécanique exercée par un gaz sur les parois du récipient qui le contient. Soient m et $\mathbf{v}$ la masse et la vitesse d'une molécule qui va heurter une paroi que nous choisirons comme plan du système d'axes de coordonnées (fig. 9). En l'absence de paroi matérielle, la molécule continuerait son chemin en ligne droite; la collision avec la paroi renvoie la molécule vers l'intérieur. Nous ne savons rien, à priori, de la nature de cette collision: élastique ou inélastique, avec ou sans frottement tangentiel. Nous imaginons même que ce choc doit être un événement assez compliqué puisque la molécule du gaz interagit certainement avec plusieurs atomes de la paroi eux-mêmes liés entre eux par les forces qui assurent la cohésion du solide. Nous ne pouvons donc pas entreprendre la description mécanique exacte de la collision molécule-paroi: nous nous contenterons d'envisager le *résultat moyen* de ces collisions (point de vue statistique).

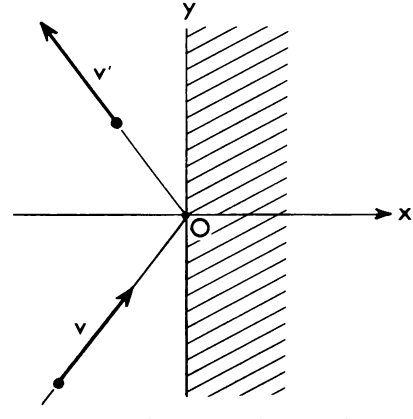


FIGURE 9

Choc d'une particule sur une paroi confondue avec le plan yOz.

Les molécules ne peuvent ni perdre ni gagner systématiquement de l'énergie cinétique lorsqu'elles rencontrent la paroi car autrement le gaz ne serait pas dans un état stationnaire (équilibre). Les collisions avec les parois sont donc en moyenne *élastiques*. Pour la même raison les chocs sur la paroi ne peuvent pas produire une *impulsion résultante latérale* parallèle

à yOz: s'il en était ainsi le gaz subirait une force résultante non nulle qui le mettrait en mouvement parallèlement à la paroi. Tout se passe donc en moyenne *comme si* la molécule heurtait un mur parfaitement réfléchissant et élastique. Si les composantes de la vitesse $\mathbf{v}$ avant le choc sont:

$$\mathbf{v} \begin{cases} v_x \\ v_y \\ v_z \end{cases}$$

la vitesse $\mathbf{v}'$ après le choc est (consulter à ce sujet le Cours de Mécanique, Première année):

$$\mathbf{v}' \begin{cases} -v_x \\ v_y \\ v_z \end{cases}$$

Le choc de cette molécule sur la paroi produit donc une impulsion individuelle $2mv_x$.

3.3.2. CHOCS D'UN JET MONOCINÉTIQUE DE PARTICULES

Considérons maintenant un jet moléculaire monocinétique contenant δn molécules par unité de volume, toutes identiques et animées de la même vitesse $\mathbf{v}$ dirigée vers la paroi yOz (fig. 10). Quel est le nombre des chocs de molécules de ce jet contre un élément de surface de la paroi pendant un intervalle de temps dt? Clairement toutes les molécules à l'intérieur d'un cylindre oblique de hauteur $v_x dt$ et de base dS atteindront le plan yOz entre l'instant t et l'instant $t+dt$. Le nombre de collisions est donc:

$$\delta n \, v_x \, dS \, dt$$

et l'impulsion résultant de ces collisions:

$$\delta P_x = 2 \, \delta n \, m \, v_x^2 \, dS \, dt \tag{21}$$

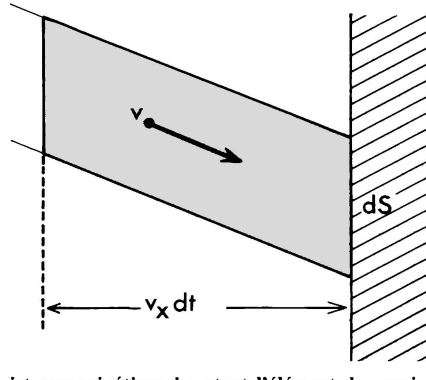


FIGURE 10

Flux de particules d'un jet monocinétique heurtant l'élément de paroi dS.

3.3.3. CHOCS AVEC UNE DISTRIBUTION ISOTROPE DES VITESSES

Nous arrivons enfin au cas d'un gaz homogène et isotrope, contenant par unité de volume, n molécules animées de vitesses différentes et dirigées d'une façon aléatoire dans toutes les directions. On se propose de traiter ce système comme une superposition de jets monocinétiques mais il faut pour cela connaître la fonction de distribution des vitesses c'est-à-dire la probabilité

$$f(\mathbf{v})dv_x dv_y dv_z$$

que la vitesse d'une molécule soit comprise dans les limites:

$$\begin{cases} v_x \text{ à } v_x + dv_x \\ v_y \text{ à } v_y + dv_y \\ v_z \text{ à } v_z + dv_z \end{cases} \tag{22}$$

Nous ne connaissons pas pour le moment la forme exacte de cette fonction de distribution (voir plus loin: distribution de Maxwell), mais nous en savons assez déjà pour notre problème:

(a) l'intégrale de $f(\mathbf{v})$ étendue à toutes les vitesses possibles est égale à 1 (définition d'une probabilité):

(b) l'intégrale de $\frac{1}{2} mv^2 f(\mathbf{v})$ est par définition l'énergie cinétique moyenne d'une molécule $\bar{\varepsilon}$:

$$\iiint \frac{1}{2} mv^2 f(\mathbf{v})dv_x dv_y dv_z = \bar{\varepsilon} \tag{23}$$

(c) le gaz étant isotrope, la fonction de distribution ne dépend que du module v de la vitesse et pas du tout de sa direction.

Le nombre par unité de volume, des molécules dont la vitesse $\mathbf{v}$ est comprise dans les limites (22) est par définition:

$$\delta n = n f(v)dv_x dv_y dv_z$$

et l'impulsion résultante de leurs chocs sur l'élément de paroi est d'après (21):

$$\delta P_x = 2nmv_x^2 f(v)\, dS\, dt\, dv_x dv_y dv_z$$

Ceci permet de calculer l'impulsion totale dP_x résultant des chocs de toutes les molécules du gaz pendant le temps dt: il suffit d'intégrer cette expression sur toutes les valeurs possibles de la vitesse des molécules

qui se déplacent *vers la paroi*, c'est-à-dire toutes les vitesses possibles avec une composante v_x positive:

$$dP_x = \int_{v_x=0}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \; 2nmv_x^2 f(v) dS dt$$

Noter que le noyau sous le signe intégrale est une fonction paire. On peut donc remplacer l'intégrale ci-dessus étendue au $^1/_2$ espace $v_x > 0$ par la même intégrale sur tout l'espace des vitesses, multipliée par un facteur 1/2.

$$dP_x = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \; nmv_x^2 f(v) dS dt \tag{24}$$

Nous n'aurons pas besoin de calculer explicitement cette intégrale car on peut se ramener aisément à la définition (23) de l'énergie cinétique moyenne. On peut écrire en effet:

$$\begin{aligned} \iiint v^2 f(v) dv_x dv_y dv_z &= \iiint (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) f(v) dv_x dv_y dv_z \\ &= 3 \iiint v_x^2 f(v) dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \tag{25}$$

car les moyennes quadratiques $\overline{v_x^2}$, $\overline{v_y^2}$ et $\overline{v_z^2}$ sont nécessairement égales pour une distribution des vitesses isotropes. Par suite, en utilisant les relations (23), (24) et (25):

$$dP_x = \frac{2}{3} n\bar{\varepsilon} \, dS \, dt$$

L'impulsion résultante des collisions pendant un intervalle de temps dt est équivalente à une force:

$$\frac{dP_x}{dt} = \frac{2}{3} n \, \bar{\varepsilon} \, dS$$

Cette force est dirigée perpendiculairement à l'élément de surface de l'intérieur du récipient vers l'extérieur (sens Ox positif): c'est donc une force de pression pdS proportionnelle à l'élément de surface dS. Nous obtenons finalement

$$p = \frac{2}{3} n\bar{\varepsilon}$$

ou encore, en utilisant la définition (20) de la température cinétique

$$p = nkT \tag{26}$$

Remarque — La pression définie ici est le rapport entre la force *exercée* par le fluide sur un obstacle solide ou élément de paroi et l'aire dS de cet élément de surface. Cette quantité n'est donc en toute rigueur définie que s'il existe une paroi. Cependant, on a vu que la pression p est indépendante de l'orientation de l'élément de paroi (conséquence de l'isotropie du fluide) et de plus,

directement liée aux paramètres mécaniques définissant l'état macroscopique du fluide: la densité n et l'énergie cinétique moyenne $\bar{\varepsilon}$. On parlera donc de la pression au sein d'un fluide, signifiant la pression qui s'exercerait sur un obstacle solide si on en plaçait un en ce point.

Unité de pression

Rappelons que la pression est le rapport d'une force à une surface (aire de l'élément de surface sur lequel cette pression s'exerce). L'unité de pression du système *MKS*, le *Pascal*, est donc la pression d'une force de 1 Newton s'exerçant sur une surface de 1 m^2. Cette unité *MKS* est trop petite pour exprimer commodément les pressions usuelles.
Une unité pratique utilisée par les météorologistes et les ingénieurs est le *Bar* (ou son sous-multiple, le millibar). Cette unité, liée au système *MKS*, représente une pression voisine de la pression atmosphérique normale, c'est-à-dire approximativement 1 kilogramme-force par cm^2:

$$1 \text{ Bar} = 1000 \text{ mb} = 10^5 \text{ Pascal}$$

La pression atmosphérique normale choisie en thermodynamique comme pression de référence, est la pression d'une colonne de 760 mm de mercure. Elle vaut:

$$1 \text{ atmosphère} = 1013 \text{ millibars} \simeq 10^5 \text{ Pascal}$$

Les faibles pressions (technique du vide) sont le plus souvent exprimées en *millimètres de mercure* ou Torr faisant ainsi référence plus ou moins directe au manomètre qui permet de les mesurer. On atteint aisément une pression de 10^{-2} Torr (ou 0,01 mm de mercure) avec une pompe mécanique à palette. Il faut plusieurs étages de pompes et au moins une pompe à diffusion moléculaire pour atteindre un «vide limite» de 10^{-6} Torr.

3.4. Equation d'état

3.4.1. ÉQUATION D'ÉTAT D'UN GAZ PARFAIT

On appelle équation d'état d'un système macroscopique toute relation entre les valeurs des paramètres moyens caractéristiques d'un état macroscopique stationnaire ou état d'équilibre du système. En ce qui concerne le gaz parfait constitué de particules indépendantes et sans structure interne, ces paramètres macroscopiques sont:

- la densité numérique n ou la masse volumique $\rho = nm$ ou le volume V occupé par un certain nombre N de particules.
- l'énergie interne totale U ou l'énergie cinétique moyenne par molécule $\bar{\varepsilon}$ ou la température T.
- la pression p.

Nous venons de voir comment calculer la pression à partir de la densité et de la température; la relation (25) constitue donc l'équation d'état d'un gaz parfait. Pour des raisons pratiques, on préfère se ramener à des ordres de grandeur usuels en rapportant toutes les quantités à un échantillon standard contenant, par convention, N molécules (nombre d'Avogadro):

$$N = 6{,}02 \times 10^{23}$$

Un tel échantillon est une *molécule-gramme* ou *mole* de substance. Sa masse M (masse moléculaire ou molaire) est évidemment proportionnelle à la masse m des particules individuelles:

$$M = Nm$$

Le volume V occupé par une mole est le *volume moléculaire*. La masse volumique ρ de cet échantillon est donc:

$$\rho = nm = \frac{N}{V} m = \frac{M}{V}$$

Dans ces conditions la relation (26) peut prendre les formes équivalentes suivantes:

$$p = \frac{NkT}{V} = \frac{RT}{V}$$

soit

$$\boxed{pV = RT} \qquad (27)$$

$$\boxed{\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}} \qquad (27 \text{ bis})$$

en introduisant la constante des gaz parfaits R définie par:

$$R = Nk = 1{,}38 \times 10^{-23} \times 6{,}02 \times 10^{23} = 8{,}32 \text{ Joule } (^\circ \text{K})^{-1}$$

3.4.2. MÉLANGE DE GAZ PARFAITS

On peut reprendre pour chaque espèce de molécules constituant le mélange, le raisonnement conduisant à l'expression (26) de la pression exercée par ces molécules sur une paroi. On est donc conduit à introduire la pression partielle p_i des molécules de masse m_i

$$p_i = n_i kT$$

Noter que la même température cinétique T est attribuée à toutes les molécules du mélange en conséquence du théorème d'équipartition de l'énergie. Les forces exercées par chaque espèce de molécules sur un élément de paroi, s'ajoutent: il en est donc de même des pressions. La pression

totale d'un mélange de gaz parfaits est donc la somme des pressions partielles qu'exercerait chaque constituant seul, dans les mêmes conditions de densité n_i et de température T:

$$p = \sum_i p_i = \sum_i n_i kT \tag{28}$$

Ceci constitue la *loi de Dalton*. Elle revient à ne faire aucune distinction entre les différentes particules qui peuvent constituer le gaz pourvu que leur interaction à distance soit négligeable. Chaque molécule contribue à la pression autant que tout autre, comme on le voit en comparant (26) et (28). Si on considère un échantillon de N molécules (N_1 molécules de type 1, N_2 de type 2...) occupant le volume moléculaire V, on peut écrire aussi:

$$pV = \sum_i N_i kT$$

pour une masse totale M:

$$M = \sum_i N_i m_i = \frac{\sum_i N_i M_i}{N} \tag{29}$$

La masse moléculaire du mélange est donc la moyenne pondérée des masses moléculaires des constituants.

Exemple: mélange atmosphérique. L'air est composé de

78% azote N_2	de masse molaire:		28	grammes
21% oxygène O_2	»	»	32	»
1% argon A	»	»	40	»

Le mélange a donc une masse moléculaire moyenne:

$$M = 28{,}97 \text{ grammes} \simeq 29 \text{ grammes}$$

3.4.3. GAZ RÉELS

Le gaz parfait est un modèle ou approximation de la réalité physique, consistant à négliger totalement les interactions moléculaires réduites à des chocs infiniment brefs. En fait, les molécules d'un gaz ont une action à courte portée sur les molécules voisines. On s'attend donc à ce que les propriétés et en particulier, l'équation d'état des gaz réels s'écartent de celles du gaz parfait et ceci d'autant plus que l'on approche des conditions de la condensation à l'état liquide ou solide.

Le gaz parfait est simplement un *modèle physique* qui représente d'autant mieux les propriétés des gaz réels que ceux-ci sont dilués (peu denses) ou chauds. On peut d'ailleurs inclure dans ce modèle une description plus

serrée du mécanisme de collision en tenant compte des interactions moléculaires à courte portée. On obtient alors, au lieu de la loi très simple (27), un développement en série tel que:

$$pV = RT + p\ a(T) + p^2 b(T) + \ldots \tag{30}$$

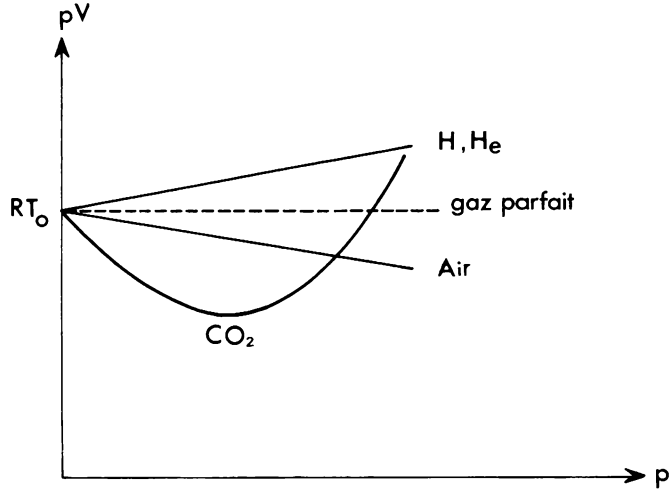


FIGURE 11

Diagramme d'Amagat de différents gaz réels à la température T_0. Les écarts par rapport à la loi des gaz parfaits sont fortement exagérés.

On met clairement en évidence la différence entre l'équation d'état d'un gaz réel et la loi des gaz parfaits (27) en traçant le *diagramme d'Amagat* représentant le produit (pV) en fonction de la pression p à différentes températures (fig. 11). A une température T donnée, l'isotherme d'Amagat d'un gaz parfait est une droite pV = constante. Les isothermes pour des gaz réels sont des courbes dont la forme dépend de la nature du gaz et de la température. Comme les gaz tendent tous vers le gaz parfait dans la limite des basses pressions, toutes les isothermes correspondant à la température T_0 ont la même origine $pV = RT_0$ sur l'axe $p = 0$. La pente à l'origine donne directement le premier facteur $a(T)$ du développement en série (30). Ce facteur a la dimension d'un volume et on trouve pour différents gaz usuels à la température normale $T_0 = 273°$ K:

Hélium . .	$a(T_0) = \quad 0{,}021$ litre
Hydrogène	$a(T_0) = \quad 0{,}016$ litre
Azote	$a(T_0) = -0{,}020$ litre
CO_2	$a(T_0) = -0{,}118$ litre

Ceci est à comparer au volume moléculaire $V_0 = 22{,}4$ litres à la même température. On voit que même pour le gaz carbonique, pourtant facilement liquéfiable, la correction du premier ordre ne dépasse pas 1/200. En pratique, nous négligerons toujours la correction $a(T)$ devant le volume V et nous utiliserons la loi des gaz parfaits pour toutes les applications aux gaz réels.

3.5. Effet de la gravité sur un gaz

Nous avons négligé jusqu'à présent l'effet de la gravité sur les molécules constituant le gaz. En réalité les trajectoires des particules entre deux collisions ne sont pas rectilignes mais légèrement courbées vers le bas (paraboliques) en raison de l'accélération de la pesanteur. Cette accélération s'ajoute à celles qui résultent des chocs entre particules et produit une pression croissante à mesure que l'on descend dans le fluide. D'une façon plus précise, isolons dans le fluide (par la pensée) un cylindre vertical de base dS et hauteur Δz (fig. 12). Soient p_1 etp_2 la pression du fluide respectivement à la base et au sommet du cylindre. Cet élément du fluide est évidemment en équilibre et il le serait encore si il était isolé effectivement du milieu par une paroi solide infiniment mince et sans poids propre. Il faut donc que la résultante des forces de pression exercées par le fluide extérieur sur le cylindre compense exactement le poids du fluide contenu dans le cylindre (théorème d'Archimède) soit:

$$p_2 dS + \rho g \Delta z dS = p_1 dS$$

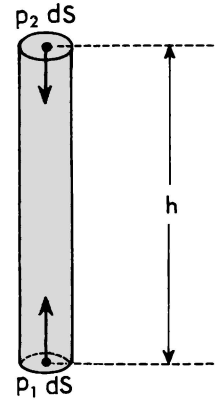


FIGURE 12

Equilibre hydrostatique d'un élément de fluide. On n'a pas figuré le poids de cet échantillon de matière.

La variation de pression entre la base et le sommet du cylindre est donc:

$$\Delta p = p_2 - p_1 = -\rho g \Delta z$$

Ou, en passant à des accroissements différentiels:

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g \tag{31}$$

Variations de la pression dans un récipient

Nous venons de voir que la pression n'est pas exactement uniforme au sein d'un échantillon de fluide quelconque. On ne peut donc pas proprement parler de *la pression* d'un gaz contenu dans un récipient. Toutefois, la variation Δp à l'intérieur d'un récipient de taille normale est tout à fait négligeable compte tenu de la très faible densité ρ des gaz. Pour une différence de niveau $\Delta z = 1$ m dans l'air, par exemple, on trouve:

$$\rho \simeq 1{,}3 \text{ kg m}^{-3}$$
$$g \simeq 10 \text{ ms}^{-2}$$
$$\Delta p \simeq 13 \text{ Pascals}$$

Soit un peu plus de 1/10 000 de la pression atmosphérique normale. Il est donc parfaitement admissible de considérer ici la pression comme constante.

Equilibre de l'atmosphère isotherme

Il n'en est plus de même si on considère une colonne d'air un peu haute: il est évident que la diminution de la pression atmosphérique est un phénomène important à l'altitude de vol des avions (9000 à 12 000 m) ou même simplement au sommet des montagnes.
Pour déterminer comment varie la pression atmosphérique en fonction de l'altitude, il est pratique de supposer, en première approximation que la température de l'air est constante (elle ne varie en réalité que de $\pm 15\%$ environ). Nous avons alors le *modèle d'atmosphère isotherme*, déterminé par l'équation hydrostatique (31) et par l'équation d'état (27):

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g$$

d'où

$$\frac{p}{\rho} = \frac{p_0}{\rho_0} = \frac{RT}{M}$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT}dz = -\frac{dz}{H}$$

En introduisant la quantité $H = RT/Mg$ homogène à une longueur, la *hauteur d'échelle* de l'atmosphère, ceci permet d'écrire:

$$p = p_0 e^{-z/H} \tag{32}$$

Dans notre atmosphère on peut prendre en moyenne $T \simeq 250°$ K et $M = 29$ grammes. La hauteur d'échelle est donc:

$$H = \frac{8{,}32 \times 250}{29 \times 10^{-3} \times 9{,}81} \simeq 7.300 \text{ m}$$

D'autre part, la pression au sol normale est 1013 millibars (mb). La pression à 10.000 m d'altitude est donc approximativement égale à:

$$p = 1013\, e^{-10/7{,}3} \simeq 260 \text{ mb.}$$

Échanges d'énergie IV

1. Température absolue

Mélange de gaz parfaits hors d'équilibre 1.1.

Considérons deux échantillons A et B d'un gaz parfait, de températures différentes T_1 et T_2, placés dans un récipient complètement isolé de l'extérieur (fig. 1). Admettons pour fixer les idées que B est plus chaud que A ($T_2 > T_1$); l'énergie cinétique moyenne $\overline{\varepsilon_1}$ des molécules A est différente de l'énergie moyenne $\overline{\varepsilon_2}$ des molécules B:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\varepsilon_1} &= \frac{3}{2} kT_1 \\ \overline{\varepsilon_2} &= \frac{3}{2} kT_2 \end{aligned}\right\} \overline{\varepsilon_2} > \overline{\varepsilon_1}$$

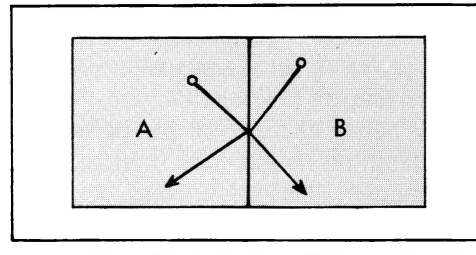


FIGURE 1

Le transfert thermique entre (A) et (B) résulte des collisions moléculaires individuelles.

Le système constitué par A et B ne peut pas être en équilibre puisqu'à chaque collision d'une molécule A avec une molécule B, A gagne en moyenne

une quantité d'énergie $\overline{\Delta\varepsilon_1}$ aux dépends de la molécule B (voir Théorie cinétique des gaz, équation 17). Le système évolue spontanément, l'énergie moyenne des molécules A augmentant et l'énergie moyenne des molécules B diminuant jusqu'à ce que les deux soient égales:

$$\overline{\varepsilon'_1} = \overline{\varepsilon'_2} \text{ ou bien } T'_1 = T'_2$$

Cette évolution spontanée est *irréversible* car l'état ainsi obtenu satisfait le théorème de l'équipartition de l'énergie et il ne permet plus de variation systématique ($\overline{\Delta\varepsilon_1} = \overline{\Delta\varepsilon_2} = 0$). Deux échantillons de gaz parfait en contact sont deux objets interagissant faiblement. Le système constitué par ces deux objets évolue vers *un état d'équilibre stable* correspondant à une température uniforme.
Cette évolution a été accompagnée d'un transfert d'énergie entre A et B, l'objet le plus chaud cédant une certaine quantité d'énergie au plus froid. Dans le cas que nous venons de décrire, le transfert d'énergie est le résultat d'un grand nombre de collisions élastiques entre les molécules des deux gaz produisant l'équipartition de l'énergie entre ces molécules. On dit qu'il y a *conduction* de chaleur entre le gaz B et le gaz A.

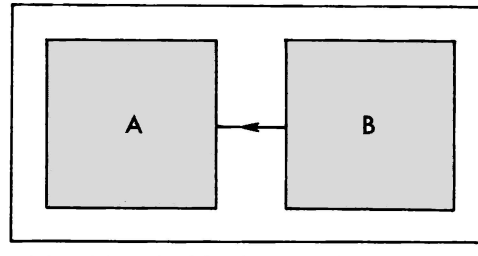


FIGURE 2

Le transfert thermique entre (A) et (B) résulte ici de la conduction dans les parois solides en contact.

La conduction thermique en milieu gazeux n'est certainement pas le seul processus de transfert d'énergie possible. On peut imaginer, par exemple, le dispositif schématisé par la figure 2: un gaz parfait A enfermé dans un récipient, un autre échantillon de gaz parfait B dans un second récipient en contact avec le premier, l'ensemble étant complètement séparé de l'extérieur par une enceinte isolante. Dans ce cas, le transfert d'énergie de B vers A est encore possible en passant à travers les parois des récipients qui contiennent les deux échantillons de gaz. Le résultat est exactement le même, à savoir l'évolution irréversible vers un état d'équilibre stable où tous les objets contenus dans l'enceinte isolante sont à la même température.

Remarque — Il est intéressant d'analyser de plus près le processus microscopique de transfert d'énergie entre la paroi (solide) du récipient et le gaz. Nous avons pu ignorer ce problème au chapitre précédent en posant à priori l'hypothèse de l'équilibre du système gaz + récipient (pas de transfert d'énergie). Cet équilibre thermique est impossible dans le cas qui nous occupe puisque le même objet solide est en contact d'un côté avec le gaz A à la température T_1 et de l'autre, avec le gaz B à la température $T_2 > T_1$. Les chocs des molécules sur les parois ne sont plus élastiques en moyenne car la paroi du récipient est *plus chaude* que le gaz A et à chaque collision contre cette paroi, une molécule A reçoit une petite quantité d'énergie $\Delta\varepsilon_1$ (fig. 3). Au contraire la paroi est plus froide que B et absorbe à chaque collision une fraction $\Delta\varepsilon_2$ de l'énergie des molécules B. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que le système $A+B$ soit en équilibre thermique avec le récipient à une température uniforme.

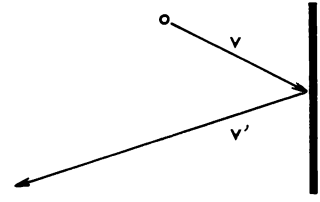


FIGURE 3

Collision d'une molécule avec une paroi plus chaude que le gaz.

Ce processus de transfert d'énergie entre une paroi solide et un gaz reçoit une confirmation expérimentale amusante dans le «radiomètre», petit tourniquet à quatre palettes, enfermé dans une ampoule de verre partiellement vidée d'air, qui se met à tourner lorsqu'on l'expose au soleil (fig. 4). Les palettes ont chacune une face noircie qui absorbe très efficacement le rayonnement lumineux et une face réfléchissante. Dans le vide partiel où se trouve le tourniquet une face noire recevant un flux lumineux intense est sensiblement plus chaude qu'une face réfléchissante exposée de même. Or, on a réglé la pression résiduelle de l'air dans l'ampoule de telle sorte que le libre parcours moyen des molécules soit de l'ordre de grandeur du diamètre de l'ampoule. Dans ces conditions les molécules se rencontrent rarement entre elles mais heurtent successivement la paroi de l'ampoule puis une palette, puis encore la paroi, etc. Après une collision sur une paroi, une molécule part avec l'énergie cinétique moyenne correspondant à la température de cette paroi, soit pour l'ampoule (température T_0)

$$\frac{1}{2} m\overline{v_0^2} = \frac{3}{2} kT_0$$

pour la face réfléchissante d'une palette (T_1)

$$\frac{1}{2} m\overline{v_1^2} = \frac{3}{2} kT_1$$

et pour la face noire d'une palette ($T_2 > T_1$)

$$\frac{1}{2} m\overline{v_2^2} = \frac{3}{2} kT_2$$

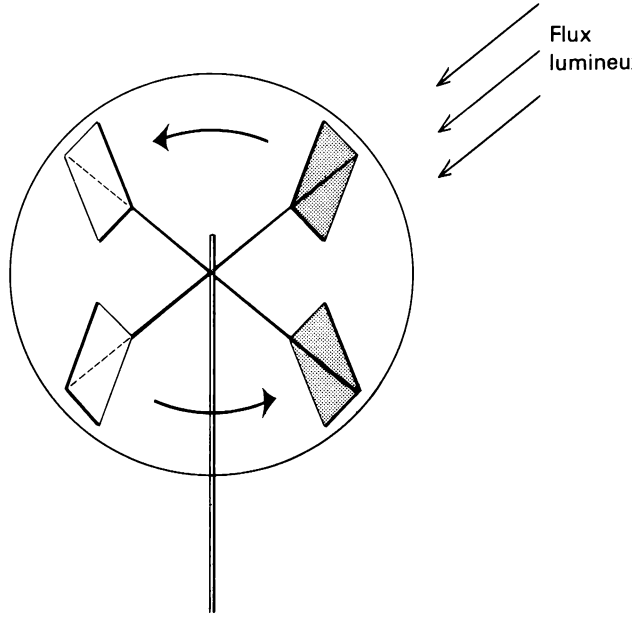


FIGURE 4
Radiomètre.

Il y a autant de chocs sur les deux faces d'une palette mais les collisions sur une face noire produisent en moyenne une impulsion plus grande que sur la face réfléchissante parce que la vitesse de recul d'une molécule est en moyenne plus grande sur une paroi chaude que sur une paroi froide ($v_1 < v_2$). Par suite, la pression résultant des chocs moléculaires sur les faces noires est plus grande que sur les faces réfléchissantes et le tourniquet se met à tourner dès que le flux lumineux tombant sur les palettes produit un contraste thermique suffisant.

1.2. Définition de la température absolue

Le transport d'énergie thermique entre deux corps A et B placés dans la même enceinte est une propriété générale des objets matériels et pas seulement des gaz, bien entendu. Ce transport peut être accompli par *conduction*, c'est-à-dire par les collisions individuelles des molécules avec les molécules voisines (solide, liquide et gaz). Dans un liquide ou un gaz, le processus le plus efficace est généralement le transfert par *convection*, c'est-à-dire le déplacement en bloc de parcelles chaudes et froides; ainsi une chambre

est réchauffée d'une façon homogène par un «radiateur» parce que l'air chauffé à son contact est emporté par un courant de convection ascendant pour être remplacé par de l'air froid. Il y a donc circulation en bloc de l'air et mélange très efficace. Le transport d'énergie entre deux corps peut encore se produire dans le vide ou à travers un milieu transparent, *par rayonnement*, c'est-à-dire par émission et absorption d'énergie lumineuse visible (exemple: rayonnement solaire) ou infra-rouge (braises).
Dans tous les cas, deux systèmes matériels A et B quelconques, placés dans la même enceinte isolante ou *calorimètre*, évoluent spontanément vers un état d'équilibre stable. Cet état stable est, par définition, *isotherme*, c'est-à-dire $T_A = T_B$. Cette définition permet de généraliser à un objet matériel quelconque la notion de température définie plus haut pour spécifier l'énergie d'un gaz parfait.

Définition

On appelle *température absolue* T d'un corps quelconque, la température cinétique d'un gaz parfait avec lequel le corps serait en équilibre dans un calorimètre.

Remarquons que la température ainsi définie n'est pas une quantité mesurable: on ne peut pas définir la somme de deux températures. La température est donc simplement une grandeur repérable par comparaison avec l'énergie d'un système-étalon, le gaz parfait. La température est en outre, comme la pression, une grandeur *intensive*: pour que deux corps en contact soient en équilibre, il faut que leurs pressions (équilibre mécanique) et leurs températures (équilibre thermique) soient égales.

1.3. Echelles de température

1.3.1. ÉCHELLE DE TEMPÉRATURE KELVIN

La température Kelvin est reliée en principe aux unités mécaniques (énergie) par l'intermédiaire du système étalon (gaz parfait) et de la relation):

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

ou mieux:

$$pV = NkT = RT$$

Ces mesures mécaniques sont toutefois fort délicates et il est beaucoup plus commode de repérer les températures par rapport à des *points fixes* bien déterminés une fois pour toutes.

On appelle *zéro absolu* la température $T = 0$ pour laquelle l'agitation thermique cesse complètement ($\bar{\varepsilon} = 0$). Il est évident que le zéro absolu est l'origine de l'échelle de température Kelvin: il n'existe pas de température négative.
La température de fusion de la glace, ou plus précisément la température à laquelle les trois phases solide, liquide et vapeur de l'eau coexistent (point triple de l'eau) est un point fixe important, pris en général comme température de référence T_0.

$$T_0 = 273{,}16° \text{ K}$$

Remarque: la température de fusion de la glace sous la pression atmosphérique normale est 273,15° K.

1.3.2. ÉCHELLE DE TEMPÉRATURE CELSIUS

L'échelle de température Celsius est déduite de l'échelle Kelvin par une translation de 273,16° K de sorte que:
- le degré Celsius est égal au degré Kelvin;
- la température Celsius du zéro absolu est −273,16° C;
- la température Celsius du point triple de l'eau est exactement 0° C.

1.3.3. ÉCHELLE INTERNATIONALE

Les définitions précédentes sont parfaitement satisfaisantes du point de vue fondamental. Cependant, il n'existe aucun gaz rigoureusement parfait et en pratique, la température Kelvin (ou Celsius) ne peut être déterminée qu'au prix de manipulations complexes d'un thermomètre à gaz (hélium ou hydrogène) et d'une extrapolation de la valeur du produit pV vers la limite $p \to 0$. La définition fondamentale est donc difficilement utilisable en thermométrie pratique. Dans le but de normaliser exactement toutes les mesures de température faites par différents expérimentateurs, on s'est donné une échelle internationale fondée sur la définition d'un certain nombre de points fixes fondamentaux (mesurés dans l'échelle Celsius).

Ebullition de O_2 liquide	−182,97° C
Point triple de l'eau	0° C
Ebullition de l'eau *	100° C
Ebullition du soufre *	444,6° C
Solidification de l'argent	960,8° C
Solidification de l'or	1063° C

et des procédés d'interpolation bien déterminés entre ces points fixes

* Dans les conditions de pression «normale»: p = pression d'une colonne de 76 cm de mercure.

– En dessous de $-183°$ C:

Thermomètre à hélium (température Celsius);

– Entre $-183°$ C et 444° C:

Thermomètre à résistance de platine (la résistivité du platine varie pratiquement linéairement en fonction de la température Celsius);

– Entre 444° C et 1063° C:

Thermocouple platine-platine rhodié (la force électromotrice de ce couple bi-métallique varie comme $1+at+bt^2$);

– Au-dessus de 1063° C:

Pyromètre optique (l'émission lumineuse d'un corps noir croît comme la puissance quatrième de la température Kelvin).

Dans la pratique courante, on utilise le plus souvent comme indicateurs de température ou thermomètres, différents dispositifs fondés sur la dilatation des liquides et des solides. Cette dilatation est approximativement une fonction linéaire de la température. Si l_0 est une dimension (longueur, hauteur, largeur) d'un corps solide par exemple, à la température 0° C, cette dimension devient à une température t quelconque:

$$l = l_0(1+\alpha t)$$

α étant le coefficient de dilatation linéaire du matériau. Pour les métaux, ce coefficient de dilatation est de l'ordre de 10^{-5} par degré Celsius. Il est sensiblement plus petit pour certains alliages et les substances vitreuses ou céramiques.

Aluminium	$\alpha = 2{,}4\times10^{-5}\ (°\,C)^{-1}$
Fer	$1{,}2\times10^{-5}$
Carbone (graphite)	$1{,}7\times10^{-5}$
Alliage invar (64% Fe, 36% Ni)	10^{-6}
Silice fondue	$0{,}6\times10^{-6}$
Verre Pyrex	3×10^{-6}

Une manière élégante d'utiliser cette dilatation linéaire pour mesurer la température est de former un sandwich de deux lames de métaux différents ou *bilame*. La dilatation d'une lame est différente de celle de l'autre lame, ce qui produit une torsion aisément mesurable de l'assemblage bilame (thermomètres à cadran, thermostats, relais thermiques...). La dilatation en volume d'un solide résulte évidement de la dilatation linéaire dans les trois directions. On a donc:

$$V = V_0(1+\alpha t)^3 \simeq V_0(1+3\alpha t)$$

Le coefficient de dilatation volumique K des solides est donc de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} $(^\circ\,C)^{-1}$. Pour les liquides, on ne peut évidemment parler que de dilatation en volume. Cet effet est sensiblement plus grand que pour les solides. Par exemple:

Eau (0 à 30° C)	$K = -0{,}064 \times 10^{-3}$ $(^\circ\,C)^{-1}$
Benzène	$+1{,}17 \times 10^{-3}$
Alcool éthylique	$1{,}01 \times 10^{-3}$
Brome	$1{,}00 \times 10^{-3}$
Mercure	$0{,}182 \times 10^{-3}$

Remarquer la contraction (d'ailleurs assez faible) de l'eau à la température ordinaire. Cette contraction est un phénomène tout à fait anormal qui traduit en fait une véritable réaction chimique au sein du liquide (variation progressive du degré d'association des molécules H_2O).

2. Quantité de chaleur

Définition de la quantité de chaleur 2.1.

Nous avons vu au chapitre précédent que l'évolution spontanée d'un système contenu dans une enceinte isolante conduit à un état d'équilibre isotherme. Cette évolution est le résultat de transferts d'énergie entre les différentes parties du système, les parties chaudes cédant de l'énergie aux parties froides tant qu'il existe des différences de température à l'intérieur du calorimètre.

On appelle *quantité de chaleur*, l'énergie cédée par un objet B chaud à un objet A plus froid par un processus spontané tel que la conduction thermique ou le rayonnement. La quantité de chaleur étant une forme d'énergie, est nécessairement conservée au cours d'un tel transfert: *la quantité de chaleur perdue par la source chaude B est acquise par la source froide A.*

Si l'un des deux objets en question est un gaz parfait de volume constant, il est aisé de fixer la quantité de chaleur échangée. Nous avons vu en effet que l'énergie stockée dans un échantillon de gaz parfait monoatomique est proportionnelle à sa température absolue T:

$$U = \frac{3}{2} NkT \tag{1}$$

Par suite, l'énergie acquise (ou perdue) est proportionnelle à la différence de température ΔT entre le début et la fin du transfert. On écrira donc:

$$Q = \frac{3}{2} Nk\Delta T \tag{2}$$

Il est également possible de déterminer précisément une quantité de chaleur reçue par un corps lorsque l'origine en est une source extérieure connue, par exemple, la dissipation d'une certaine énergie électrique dans une résistance (effet Joule). On peut écrire alors:

$$Q = Ri^2t$$

où R est la résistance en question, i l'intensité du courant électrique et t le temps pendant lequel le circuit est alimenté.

Expression générale

Le problème se complique lorsque la chaleur est fournie (ou reçue) par un objet A quelconque. Si deux objets de températures différentes sont placés dans un *calorimètre* (enceinte isolante munie d'un thermomètre), on observe d'une façon générale que la température du plus chaud décroît tandis que celle du plus froid augmente (on exclue pour le moment le cas particulier où l'un des corps placé dans le calorimètre subit un changement de phase). Ceci signifie donc que l'acquisition d'une certaine quantité de chaleur par le corps le plus froid se traduit par une élévation de température. On constate expérimentalement que l'élévation de température ΔT est sensiblement proportionnelle à la quantité de chaleur reçue Q. En outre, la quantité de chaleur reçue est, comme l'énergie, une grandeur additive: elle est proportionnelle à la masse d'un échantillon de matière homogène, toutes choses étant égales par ailleurs. On écrira donc (rigoureusement):

$$\boxed{dQ = mCdT} \tag{3}$$

en introduisant un coefficient C ou *chaleur spécifique* de la substance, coefficient qui dépend généralement des conditions de température et pression au cours du transfert de chaleur. On a trouvé que le coefficient C de la plupart des substances solides et liquides, ne varie pas très rapidement ni en fonction de la température ni en fonction de la pression. On utilisera donc la relation (3) d'une façon approximative pour des écarts ΔT finis:

$$Q \simeq mC\Delta T \tag{4}$$

2.2. Unité de quantité de chaleur

L'identité profonde entre l'énergie mécanique et la quantité de chaleur transférée par conduction thermique n'est pas apparue immédiatement aux fondateurs de la thermodynamique. C'est pourquoi on a d'abord décidé de baser les mesures de quantité de chaleur sur le choix d'une substance de référence aisément accessible: l'eau distillée.

L'unité pratique de quantité de chaleur est donc la *calorie* ou quantité de chaleur reçue par un gramme d'eau lorsque sa température passe de 14,5 à 15,5° C ($\Delta T = 1°$ C) sous la pression normale (1 atmosphère). Par définition la *chaleur spécifique* de l'eau au voisinage de 15° C est prise égale à 1 calorie par gramme et par degré Celsius, soit:

$$Q \text{ (calories)} = M \text{ (grammes)} \times \Delta T \text{ (° C)}$$

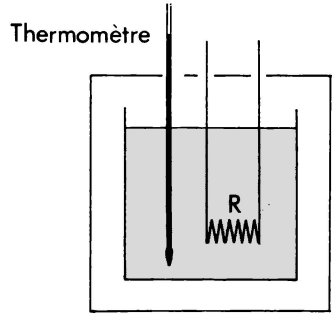


FIGURE 5

Schéma du dispositif pour mesurer la chaleur spécifique de l'eau.

On relie la calorie à l'unité mécanique correspondante (Joule) en *mesurant* la chaleur spécifique de l'eau dans le système des unités mécaniques. La méthode la plus précise consiste à introduire, au moyen d'une résistance chauffante, une quantité de chaleur connue dans un calorimètre contenant de l'eau (fig. 5). On trouve ainsi que la chaleur spécifique de l'eau varie légèrement dans la gamme de températures qui nous intéresse (fig. 6) et vaut très exactement:

$$C_{eau} = 4{,}185 \text{ Joule } (° \text{ K})^{-1} \text{ g}^{-1} \qquad (5)$$

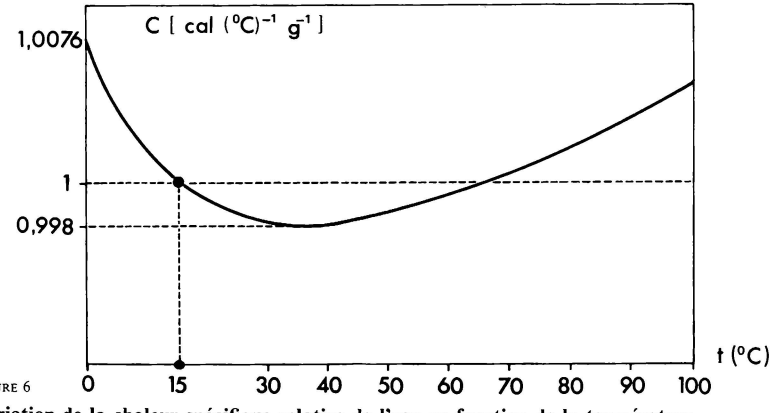


FIGURE 6

Variation de la chaleur spécifique relative de l'eau en fonction de la température.

dans les conditions spécifiées ($T = 15°$ C, $p = 1$ atmosphère). La valeur de l'*équivalent mécanique* de la calorie en résulte directement:

$$1 \text{ calorie} = 4{,}185 \text{ joules} \qquad (5 \text{ bis})$$

2.3. Chaleur spécifique

2.3.1. PRINCIPE DES MESURES CALORIMÉTRIQUES

La mesure des quantités de chaleur est évidemment une opération essentielle à toute application pratique de la Thermodynamique. C'est une mesure délicate à cause du caractère élusif de l'énergie calorifique qui se dissipe très facilement par des processus divers: conduction dans les récipients solides, conduction et convection par les gaz, rayonnement. La première condition pour mesurer une quantité de chaleur est donc de réaliser un *calorimètre*, c'est-à-dire une enceinte isolante interdisant les fuites thermiques. Un calorimètre moderne pourra être un *vase Dewar* (fig. 7) à doubles parois de verre séparées par un intervalle vidé d'air. Cet intervalle vide élimine la conduction et la convection dans l'air. En outre, les faces sont argentées pour limiter les échanges par rayonnement infra-rouge: un miroir n'absorbe en effet qu'une infime fraction du rayonnement qu'il reçoit et son émission propre est également très petite. Il ne reste donc que la conduction le long des parois elles-mêmes mais celle-ci est très petite car le verre est un bon isolant thermique.

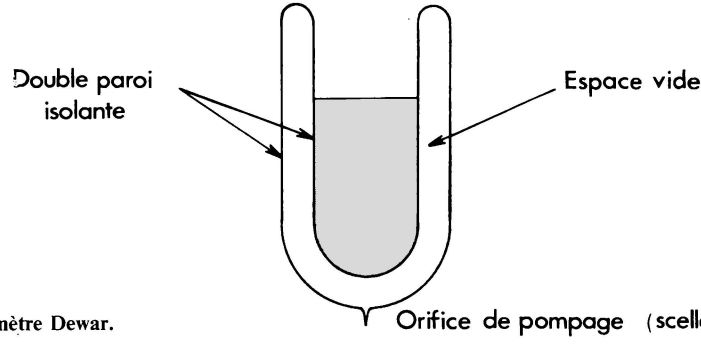


FIGURE 7
Calorimètre Dewar.

Ceci étant acquis, il faut aussi connaître précisément la quantité de chaleur ou énergie thermique introduite dans le calorimètre. Ici, deux méthodes se présentent: ou bien on transforme en chaleur, dans le calorimètre, une certaine énergie mesurée par ailleurs (par exemple énergie électrique) ou bien on observe la variation de la température d'une substance de capacité calorifique connue introduite dans le calorimètre avec l'échantillon

de matière étudié. La première méthode, déjà décrite plus haut, est une mesure absolue: l'énergie calorifique est déterminée directement en Joules. Nous n'y reviendrons pas. La seconde méthode dite «méthode des mélanges» est une mesure relative puisque le transfert de chaleur est déterminé en supposant connue la chaleur spécifique d'une substance de référence. Si cette substance étalon est l'eau distillée la quantité de chaleur transférée est déterminée en calories.

Exemple — Détermination de la chaleur spécifique de l'alcool éthylique.

On met d'abord dans un calorimètre une quantité connue (masse M_1) d'eau à la température T_1 puis une masse M_2 d'alcool à la température $T_2 < T_1$ par exemple. Après quelques instants, le mélange est isotherme à une température intermédiaire T_3. La température de l'alcool s'est élevée de T_2 à T_3: cet échantillon de liquide a donc reçu une quantité de chaleur:

$$Q_2 = M_2 C_2 (T_3 - T_2)$$

Simultanément, la température de l'eau a baissé de T_1 à T_3. L'eau a donc fourni une quantité de chaleur:

$$Q_1 = M_1 (T_1 - T_3).$$

S'il n'y a pas d'autre source de chaleur (on tiendra compte de la chaleur fournie par la paroi interne du calorimètre si la masse de celui-ci n'est pas négligeable) et s'il n'y a pas de fuite thermique:

$$Q_1 = Q_2$$

On en déduit la valeur du coefficient C_2 (chaleur spécifique de l'alcool). On trouve que les liquides usuels ont une chaleur spécifique du même ordre de grandeur et généralement plus petite que celle de l'eau:

Eau (15° C)	$C = 1$ cal g^{-1} (° C)$^{-1}$
Alcool éthylique	0,6 »
Benzène	»

2.3.2. CHALEUR SPÉCIFIQUE DES SOLIDES

La chaleur spécifique est, comme nous le verrons plus loin (Mécanique statistique), un indicateur très sensible de la structure microscopique de la matière. Ceci est particulièrement vrai pour les solides cristallisés dont les atomes forment un édifice plus ou moins régulier qui se répète un grand

nombre de fois dans chaque grain de matière. Les premières mesures de la chaleur spécifique des métaux permirent à Dulong et Petit de constater une propriété remarquable: la chaleur spécifique de tous les métaux rapportée à *un atome-gramme* est sensiblement la même et égale à:

$$C \simeq 6{,}4 \text{ cal } (^\circ \text{C})^{-1} \text{ (atome gramme)}^{-1}$$

cette propriété étant assez bien vérifiée à la température ordinaire et mieux encore à haute température.

Mais cette «loi» empirique devient très fausse si on s'adresse à des substances rigides et cassantes comme le silicium ou le diamant. Elle est également fausse pour tous les solides aux températures très basses, proches du zéro absolu (fig. 8). En comparant les variations de la chaleur spécifique de divers corps simples solides de rigidité ou dureté croissante (fig. 8), on constate que les diagrammes $C(T)$ sont identiques à l'échelle des températures près. En utilisant une échelle de température sans dimension T/Θ_D et en ajustant convenablement le paramètre Θ_D ou *température de Debye*, on trouve que les chaleurs spécifiques des solides cristallisés varient presque exactement suivant une loi unique:

$$C = f(T/\Theta_D)$$

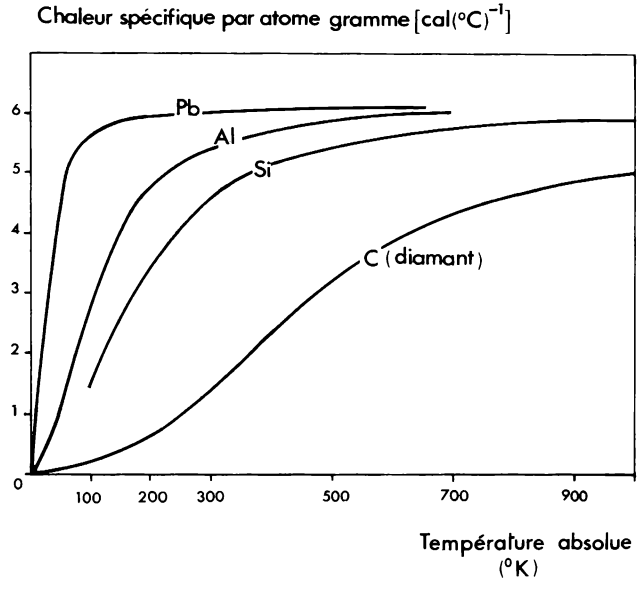


FIGURE 8

Variation de la chaleur spécifique atomique de différent solides en fonction de la température.

La température de Debye d'un solide est d'autant plus élevée que le solide est plus rigide et plus léger. On a mesuré par exemple:

Plomb	$\Theta_D = 88°$ K
Aluminium	400° K
Silicium	660° K
Diamant	1900° K

La théorie (voir plus loin Mécanique statistique) rend compte de ces phénomènes très précisément.

2.3.3. CHALEUR SPÉCIFIQUE DES GAZ

La chaleur spécifique d'un gaz dépend considérablement des conditions de pression et de température. On se limitera ici au cas des gaz suffisamment dilués et loin des conditions de leur condensation: leur chaleur spécifique est alors peu différente de celle d'un gaz parfait.
En outre, la chaleur spécifique des gaz (même parfaits) dépend fortement de la dilatation plus ou moins grande qu'ils subissent au cours de leur échauffement. Nous ne considérons pour le moment que le cas d'un gaz contenu dans un récipient de *volume constant* (pas de dilatation). On a vu plus haut (1) que l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est proportionnelle à sa température T. Par suite, la quantité de chaleur reçue par un atome-gramme d'un gaz parfait monoatomique dont la température s'est élevée de ΔT est:

$$Q = \Delta U = \frac{3}{2} R \Delta T \qquad (2 \text{ bis})$$

La chaleur spécifique à volume constant c_v d'un gaz parfait monoatomique est donc *rigoureusement constante* (indépendante de la température et de la pression) et vaut:

molécules monoatomiques $\quad c_v = \frac{3}{2} R \simeq 3 \text{ cal } (° \text{ C})^{-1} \text{ (atome-gramme)}^{-1}$

Si les molécules sont polyatomiques, on doit tenir compte de l'énergie stockée par le gaz sous la forme d'énergie cinétique de rotation des molécules autour de leur centre de gravité. De plus, on doit aussi inclure l'énergie cinétique et potentielle des vibrations de la molécule si les liaisons atomiques sont déformables (à haute température seulement). On constate expérimentalement que la chaleur spécifique des gaz parfaits polyatomiques dépend de la température et ceci, à cause de la structure interne plus ou moins compliquée des molécules qui le composent. Par contre, la chaleur spécifique est indépendante de la pression ou de la densité du gaz tant que l'approximation du gaz parfait est valable. A la température ordinaire,

on constate expérimentalement que les chaleurs spécifiques à volume constant des gaz parfaits polyatomiques, rapportées à 1 molécule-gramme, sont:

molécules diatomiques ($n = 2$) . . . $c_v \simeq \frac{5}{2} R \simeq 5$ cal (° C)$^{-1}$ (mole)$^{-1}$

molécules polyatomiques ($n \geqq 3$) . . . $c_v \simeq \frac{6}{2} R \simeq 6$ cal (° C)$^{-1}$ (mole)$^{-1}$

Nous reviendrons plus loin sur cette question et nous montrerons comment la théorie explique ces différentes valeurs (effet quantique et statistique).

Les chaleurs spécifiques des gaz rapportées à l'unité de masse (1 gramme) sont sensiblement plus petites que celle de l'eau, sauf pour les gaz les plus légers: hélium et hydrogène. Comme par ailleurs les gaz sont beaucoup moins denses que les solides ou les liquides, on pourra généralement négliger la contribution thermique de la phase gazeuse dans les expériences calorimétriques (à moins, bien entendu que le dispositif ne soit spécialement conçu pour mesurer la chaleur spécifique du gaz). Ainsi par exemple:

Hydrogène (H_2) . . . . . $c_v = 2{,}5$ cal (° C)$^{-1}$ g^{-1}
Hélium (monoatomique) . . . . $c_v = 0{,}75$ cal (° C)$^{-1}$ g^{1}
Azote (N_2) . . . . . $c_v = 0{,}18$ cal (° C)$^{-1}$ g^{-1}

2.4. Chaleur latente de changement de phase

Une substance donnée, l'eau par exemple, est susceptible d'exister sous différents états physiques ou *phases*: une phase solide ou éventuellement plusieurs (de structures microscopiques différentes), une phase liquide et une phase gazeuse. Le passage d'une phase à une autre est une transformation brusque dont l'observation courante donne une variété d'exemples: fusion de la glace, vaporisation de l'eau, condensation de la vapeur d'eau, solidification de la cire de bougie... *On constate expérimentalement* que:

- les changements de phase sont réversibles (sauf retards occasionnels au changement qui peuvent être évités par un amorçage convenable).
- pour un corps pur, la transition d'une phase à l'autre se produit dans des conditions de pression et de température bien déterminées; pour une pression donnée, la température du changement de phase est fixée.
- les changements de phase sont accompagnés d'un *dégagement* ou d'une *absorption de chaleur*. Ce transfert de chaleur est lui-même réversible: si le changement de phase d'un échantillon de matière dégage une certaine quantité de chaleur, la même quantité de chaleur est absorbée dans le changement inverse.

On appelle *chaleur latente* L la quantité de chaleur dégagée ou bien absorbée au cours d'un changement de phase de l'unité de masse de la substance considérée. On retiendra, pour l'eau, les valeurs approximatives suivantes:

- chaleur latente de fusion . . . . . $L_f \simeq 80$ calories g^{-1}
- chaleur latente de vaporisation . . . . . $L_v \simeq 600$ calories g^{-1}

Observons par exemple comment varie la température d'un verre d'eau contenant un glaçon. Dans ce système matériel l'eau apparaît simultanément sous deux phases liquide et solide. Le changement de phase, ici *fusion de la glace*, est en cours et la température est fixée: $T = 0°$ C à la pression atmosphérique. Dans les conditions ordinaires, le verre d'eau est plus froid que la température ambiante et reçoit un certain flux de chaleur de l'atmosphère. La fusion de la glace progresse exactement à mesure de la quantité de chaleur reçue. La fusion de 1 gramme de glace absorbe $L_f = 80$ calories. Si le flux de chaleur provenant de l'atmosphère est par exemple, 80 calories par minute, il fond 1 gramme de glace par minute. Lorsque toute la glace est enfin fondue, le verre et l'eau commencent seulement à se réchauffer (fig. 9).

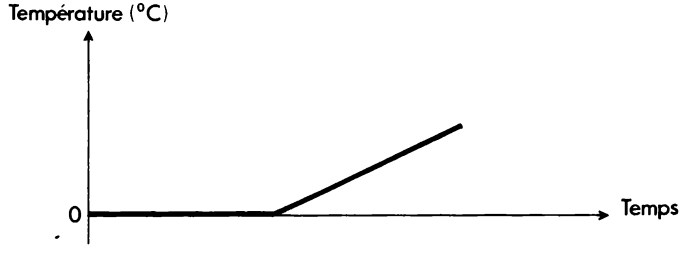


FIGURE 9

Diagramme de la température d'un mélange eau-glace en cours de fusion.

Le phénomène inverse serait observé si le même verre d'eau était placé dans un réfrigérateur à une température ambiante inférieure à zéro degré Celsius. Dans ce cas, le verre cède constamment de la chaleur à l'air ambiant et sa température baisse jusqu'à $T = 0°$ C. A ce moment, le premier cristal de glace apparaît et la température est fixée à la valeur $T = 0°$ C ou *point de fusion* de la glace. La solidification de 1 gramme d'eau libère $L_f = 80$ calories. Par suite, si la fuite de chaleur du verre au réfrigérateur est 80 calories par minute, la glace se forme à raison de 1 gramme par minute. Enfin, lorsque toute l'eau est congelée et que la phase liquide a complètement disparu, la température de la glace baisse à nouveau jusqu'à l'équilibre isotherme avec le réfrigérateur (fig. 10). Ces diagrammes (fig. 9 et 10) représentent *l'analyse thermique* des phénomènes de fusion et de solidification de l'eau. La même méthode permet également de mettre en évidence

des changements de phase plus compliqués, par exemple différentes phases solides qui apparaissent successivement au cours du traitement métallurgique des métaux.

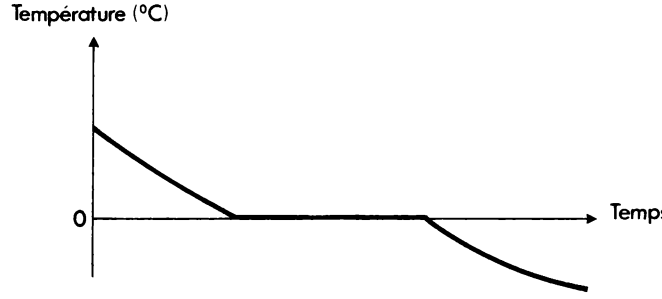


FIGURE 10

Diagramme de la température d'un échantillon d'eau dans un congélateur.

La chaleur latente dégagée ou absorbée par un corps subissant un changement de phase doit naturellement entrer dans le bilan thermique d'une mesure calorimétrique.

Exemple: On laisse tomber un lingot de cuivre de masse $M = 400$ g, portée à la température $T_1 = 300°$ C, dans un calorimètre de masse négligeable contenant 300 g d'eau dont la moitié est gelée. Quelle est la quantité de glace restant lorsque l'équilibre thermique est atteint. On sait que la chaleur spécifique du cuivre est $C = 0{,}09$ cal $(°\ C)^{-1}\ g^{-1}$. La masse de cuivre qui se refroidit de $T_1 = 300°$ à $T_0 = 0$, fournit une quantité de chaleur Q:

$$Q = MC(T_1 - T_0) = 400 \times 0{,}09 \times 300 = 10\,800 \text{ cal}$$

Cette quantité de chaleur est absorbée par la fusion de m grammes de glace:

$$m = \frac{Q}{L_f} = \frac{10\,800}{80} = 135 \text{ g}$$

Il reste donc 15 g de glace non fondue.

3. Premier principe de la thermodynamique

Travail 3.1.

Considérons un échantillon de gaz parfait contenu dans un récipient dont l'une des parois est mobile (piston). La condition pour que ce gaz soit dans un état stationnaire est double. Il faut que le gaz soit:

- en équilibre thermique avec le récipient, c'est-à-dire à la même température que les parois;
- en équilibre mécanique, c'est-à-dire la force extérieure appliquée à la

paroi mobile compensant exactement la pression interne exercée par le gaz (fig. 11).

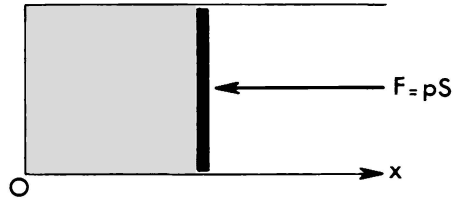


FIGURE 11

Gaz maintenu en équilibre par la force F agissant sur un piston mobile.

Si l'équilibre thermique est rompu même par un écart de température infinitésimal, le gaz reçoit une certaine quantité de chaleur fournie par le milieu extérieur (ou inversement). De la même façon, lorsque l'équilibre mécanique est rompu, le piston se met en mouvement et le gaz reçoit un certain travail produit par la force extérieure F appliquée au piston (ou inversement).

Si le flux de chaleur entre le gaz et l'extérieur est suffisamment petit et si le mouvement du piston est suffisamment lent, l'évolution du gaz est lente par rapport au temps de relaxation de la température et de la pression et on ne s'écarte jamais beaucoup des conditions d'équilibre. On dit qu'on a affaire à une transformation *quasi-statique* du système (gaz). On peut donc écrire à tout moment, même pendant la transformation:

$$F = pS$$

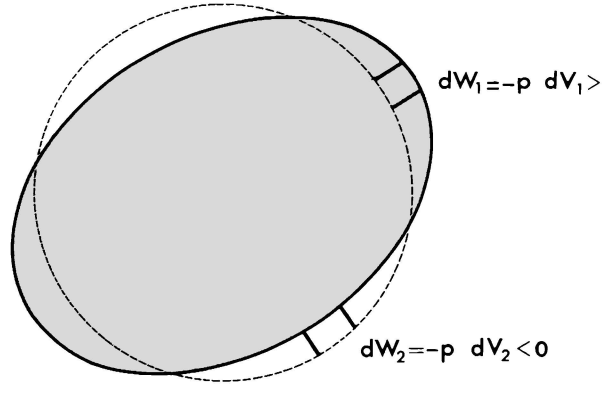


FIGURE 12

Travail des forces de pression au cours d'une déformation quelconque d'un fluide.

De sorte que le travail mécanique fourni par la force F extérieure est:

$$dW = -Fdx = -pSdx$$

ou encore, introduisant le volume V occupé par le gaz ou en général, le fluide:

$$\boxed{dW = -pdV} \tag{6}$$

Un fluide pouvant, par définition, être déformé à volume constant sans travail mécanique, l'expression (6) est valide non seulement dans la situation géométrique de la figure 11 mais aussi bien pour n'importe quelle forme du volume occupé par le fluide (fig. 12).

Interprétation microscopique

Revenons au cas de la figure 11 et supposons que le piston avance régulièrement à une vitesse constante u pour comprimer le gaz. A l'échelle moléculaire, la collision est celle d'une particule avec une paroi en mouvement.
Si v_x est la vitesse suivant Ox d'une particule incidente avant collision avec la paroi, la vitesse de la même particule après la collision *n'est pas* en moyenne $-v_x$. Mais on peut se ramener au cas d'une paroi immobile en se plaçant dans un nouveau référentiel (S') en translation uniforme à la vitesse u, par rapport au référentiel fixe (S). Dans (S') le piston apparaît immobile et la vitesse de la particule incidente est v_x+u (fig. 13); après la collision, élastique en moyenne, la même particule s'éloigne de la paroi avec une vitesse $-(v_x+u)$. Et finalement, en revenant au référentiel (S) fixe, on trouve que la vitesse des molécules suivant l'axe Ox augmente en moyenne de $2u$ après chaque collision avec la paroi mobile. Par suite, leur énergie cinétique augmente de $\delta\varepsilon$:

$$\delta\varepsilon = \frac{1}{2}m(v_x+2u)^2 - \frac{1}{2}mv_x^2 \simeq 2mv_xu$$

En multipliant par le nombre de collisions sur la surface S du piston et en faisant la moyenne sur toutes les valeurs positives de la vitesse v_x, nous trouvons:

$$dW = \frac{1}{2}\overline{(2muv_x)(nSv_xdt)} = nm\overline{v_x^2}Sudt$$

Mais le produit udt est simplement le déplacement $-dx$ du piston pendant le temps dt (se rappeler que u est compté dans le sens négatif). On retrouve aussi l'expression $nm\overline{v_x^2}$ de la pression cinétique (voir théorie cinétique des gaz). Finalement:

$$dW = -pSdx = -pdV$$

L'accroissement de l'énergie du système de particules pendant le temps dt est donc égal au travail de la force extérieure exercée sur le piston, comme l'exige la conservation de l'énergie mécanique totale.

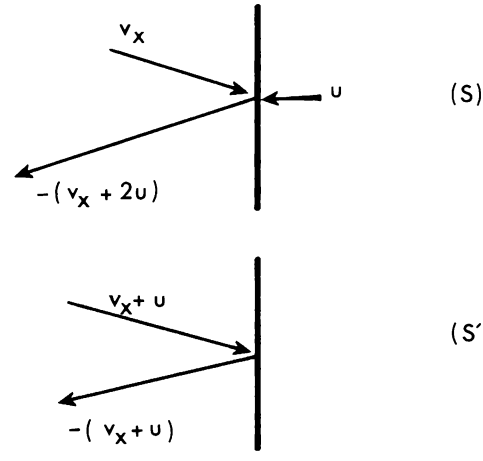


FIGURE 13

Collision d'une molécule avec une paroi en mouvement de translation uniforme à la vitesse u dans le repère (S). Même chose dans de repère (S') lié à la paroi.

On reconnaît là le même processus que dans le transfert thermique: l'accroissement de l'énergie totale du gaz résulte d'un très grand nombre d'accroissements microscopiques de l'énergie des molécules individuelles après une collision avec la paroi où le déséquilibre est apparu. L'énergie acquise ainsi est très rapidement distribuée à l'ensemble des particules du système par les collisions moléculaires (équipartition de l'énergie).

Travail de compression isotherme reversible d'un gaz parfait

La relation différentielle (6) permet de calculer le travail reçu par un gaz au cours d'une compression à condition de connaître l'équation d'état qui relie la pression p au volume V et à la température T. Pour la compression isotherme de 1 molécule-gramme de gaz parfait, on a par exemple:

$$V = \frac{RT}{p}$$

donc:

$$W = -\int_{V_0}^{V_1} p dV = \int_{p_0}^{p_1} RT \frac{dp}{p}$$

soit

$$W = RT \log (p_1/p_0) \qquad (7)$$

3.2. Equivalence du travail et de la chaleur

La définition que nous avons donnée de la quantité de chaleur implique que la chaleur est une forme d'énergie. Ce qui est moins clair toutefois, c'est comment cette énergie est absorbée par un système macroscopique compliqué et sous quelle forme elle est stockée. Nous ne pouvons actuellement analyser et comprendre complètement qu'un seul système matériel: le gaz parfait monoatomique. En dehors de cet exemple, on devrait tenir compte des mouvements et déformations internes des molécules, ou bien des associations d'atomes et de molécules d'un liquide ou d'un solide. Dans l'incapacité d'examiner complètement ces substances dans le détail microscopique, nous sommes amenés à nous appuyer sur des résultats expérimentaux forcément incomplets mais que nous n'hésiterons cependant pas à généraliser et à ériger en principe.

On constate expérimentalement chaque fois qu'un objet quelconque échange de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur pour se retrouver ensuite dans les conditions initiales, c'est-à-dire dans le même état macroscopique, que:

- si les forces extérieures ont fourni un travail positif (le système a reçu du travail), une certaine quantité de chaleur a été cédée par le système au milieu extérieur;
- si le système a reçu de la chaleur, il a travaillé contre les forces extérieures, c'est-à-dire fourni un certain travail au milieu extérieur;
- le travail mécanique et la quantité de chaleur échangés *sont égaux*.

Des expériences calorimétriques très soignées ont été faites pour établir ce résultat dans des situations variées. Citons par exemple les mesures de Joule fondées sur la transformation du travail en chaleur par le frottement visqueux d'un fluide sur un équipage mobile à palettes tournant à une certaine vitesse $\omega = d\theta/dt$. Ces palettes tournent dans un récipient contenant un liquide visqueux mais ne peuvent pas entraîner le fluide à la même vitesse à cause des obstacles (palettes fixes) qui freinent son mouvement. Ceci produit des tourbillons divers et en fin de compte, la dissipation de l'énergie mécanique apportée au système. On mesure avec précision le couple d'entraînement C exercée par les palettes mobiles sur le fluide (c'est le couple qu'il faut appliquer au récipient pour l'empêcher de tourner) d'où l'on tire la puissance dissipée:

$$\frac{dW}{dt} = C\frac{d\theta}{dt} = C\omega$$

On mesure également l'élévation de température du bain d'où l'on déduit la quantité de chaleur Q accumulée. Au bout d'un certain temps, le système a reçu l'énergie mécanique:

$$W = C\omega t$$

et s'est sensiblement réchauffé. On le laisse refroidir jusqu'à la température initiale: il rend alors au milieu extérieur la quantité de chaleur Q qu'il avait accumulée. On trouve l'égalité de Q et W (à condition d'exprimer ces deux quantités avec la même unité, bien entendu).

Premier principe ou principe de l'équivalence

On convient de compter toujours *positivement* l'énergie, quantité de chaleur ou travail, *reçus* par le système en question. Ceci permet de donner l'énoncé suivant du principe de l'équivalence du travail et de la chaleur:

Lorsqu'un système matériel subit une suite de transformations qui le ramènent à son état (macroscopique) initial, la somme du travail et de la chaleur qu'il a reçus du milieu extérieur, est nulle:

$$W + Q = 0 \tag{8}$$

On peut encore décomposer l'évolution du système en une suite de transformations infinitésimales au cours desquelles le système reçoit dQ et dW. La somme ou intégrale de ces incréments d'énergie est nulle:

$$\oint (dW + dQ) = 0 \tag{9}$$

Noter le symbole représentant une intégration le long d'un circuit fermé dans l'espace des paramètres d'état du système (p, V, T par exemple), circuit correspondant à un cycle de transformations fermé ramenant le système à l'état initial.

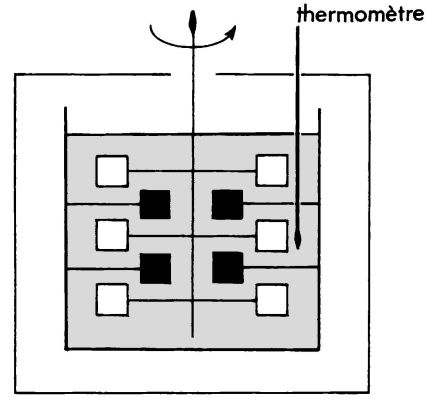


FIGURE 14

Principe de l'expérience de Joule: dissipation de l'énergie mécanique dans un fluide brassé entre les palettes mobiles (blanc) et les palettes fixes (noir).

Energie interne 3.3.

Le premier principe a une signification théorique profonde concernant l'interprétation qu'il faut donner à l'*état macroscopique* d'un système. Nous avons vu plus haut que le même état macroscopique caractérisé par des valeurs déterminées des quantités moyennes pression, température, densité... recouvre en fait une multitude d'états de mouvement microscopiques réalisés ou possibles. Le premier principe signifie que l'on doit considérer, du point de vue énergétique, tous ces états microscopiques comme un seul état. En d'autres termes, l'énergie stockée dans un échantillon de matière ne dépend que des paramètres moyens (p, T, n...) qui définissent son état macroscopique et pas du tout de la configuration détaillée de ses molécules. Peu importe donc par quelle voie on a atteint un état macroscopique donné. L'énergie stockée ne dépend que de l'état d'équilibre actuel: *la matière inanimée n'a pas d'histoire.*

Le premier principe entraîne pour tout objet matériel, l'existence d'une certaine fonction $U(p, T, n...)$ ou *énergie interne* qui ne dépend que des paramètres définissant l'état macroscopique de cet objet et indépendante des états antérieurs. On démontre aisément cette propriété corollaire en considérant une transformation qui amène un système quelconque d'un état (1) à un état (2).

L'intégrale:

$$\int_1^2 (dQ + dW) \tag{10}$$

est indépendante du déroulement des échanges mécaniques et thermiques entre (1) et (2) car, si l'on complétait le cycle en revenant à l'état (1) on aurait:

$$\int_1^2 (dQ + dW) + \int_2^1 (dQ_0 + dW_0) = \oint (dQ + dW) = 0$$

Le retour de l'état (2) à l'état initial (1) peut être fait toujours de la même manière et servir de référence. Quel que soit le déroulement des opérations qui font passer le système de (1) à (2) on trouve alors:

$$\int_1^2 (dQ + dW) = -\int_2^1 (dQ_0 + dW_0) = \text{constante}$$

L'expression (10) ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et l'on peut toujours écrire, en choisissant une constante arbitraire $U(1)$:

$$U(2) - U(1) = \int_1^2 (dQ + dW) \tag{11}$$

Ceci définit l'énergie interne U qui ne dépend (à la constante $U(1)$ près) que de l'état macroscopique du système à la fin de la transformation (1)→(2). Pour ne pas introduire cette constante arbitraire, on préférera utiliser la définition (11) sous la forme différentielle et on retiendra finalement la relation:

$$\boxed{dU = dQ + dW} \tag{12}$$

qui est l'expression de la *différentielle totale* de la fonction d'état $U(p, T, n...)$. Noter que les accroissements infinitésimaux dQ et dW ne sont pas séparément des différentielles totales exactes d'une fonction d'état mais leur somme en est une.

Energie interne des gaz parfaits

L'existence de l'énergie interne stockée dans un échantillon de matière et dépendant seulement de l'état macroscopique de l'échantillon, est évidente dans le cas d'un gaz parfait monoatomique. Pour une molécule-gramme:

$$U = \frac{3}{2} RT$$

D'une façon générale, l'énergie interne d'un gaz parfait mono ou polyatomique ne dépend pas de son degré de compression. On peut donc *toujours* calculer la variation dU de l'énergie interne en envisageant la transformation à volume constant. Par suite:

$$dU = c_v dT \tag{13}$$

$$U = \int_0^T c_v dT$$

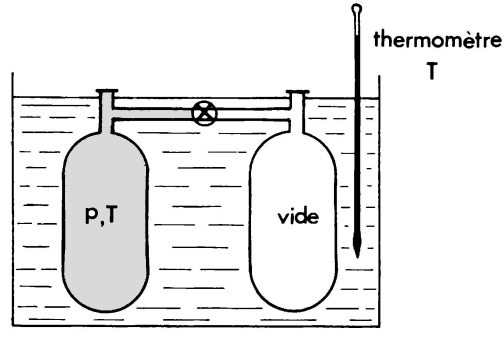


FIGURE 15

Détente de Joule: état initial.

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température mais pas de la densité (ni de la pression). Ceci est une propriété caractéristique du modèle et résulte évidemment de l'hypothèse de l'absence d'interaction moléculaire à distance. Cette propriété essentielle est vérifiée avec une bonne précision par les expériences de Joule sur la détente des gaz dans le vide. Un gaz suffisamment éloigné des conditions de condensation est contenu dans un premier réservoir en équilibre thermique avec un bain d'eau (fig. 15). On double brusquement le volume du récipient en mettant en communication le premier réservoir avec un second réservoir identique et préalablement vidé de tout gaz. L'expérience montre que la température du système ne varie pas. Cette détente ne fournit à l'extérieur aucun travail puisqu'il n'y a pas de piston cédant progressivement à la pression du gaz. Elle ne fournit aucune chaleur non plus (résultat expérimental). L'énergie interne du gaz n'a donc pas varié. La détente de Joule est une détente *isotherme*, *adiabatique* (c'est-à-dire sans échange de chaleur avec le milieu extérieur) et *irréversible*.

Exemple d'application du premier principe: détente de Joule-Kelvin 3.4.

La détente de Joule-Kelvin est la détente isotherme irréversible d'un gaz contenu dans un réservoir amont (pression p_1, température T) dans un autre réservoir aval (pression $p_2 < p_1$, température T) à travers une série d'obstacles ou de chicanes qui constituent le *détendeur*. Considérons une parcelle de gaz comprenant une partie du réservoir aval, une partie du réservoir amont et la totalité du gaz contenu dans le détendeur (fig. 16).

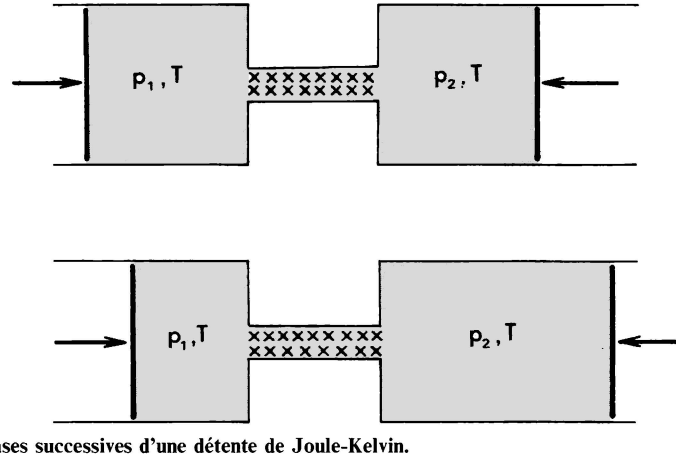


FIGURE 16

Deux phases successives d'une détente de Joule-Kelvin.

Au cours d'une détente partielle, N molécules appartenant à cette parcelle passent du réservoir amont au réservoir aval. Dans cette transformation le volume de la partie amont diminue de $-V_1$ tandis que le volume de la partie aval augmente de V_2. Quant au détendeur et à son contenu, rien n'a changé. On a alors (équation d'état):

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = NkT \tag{14}$$

Le travail reçu du milieu extérieur au système (ici le milieu «extérieur» est constitué par les deux réservoirs amont et aval) est le travail des forces de pression de part et d'autre du détendeur, soit d'après (6) et (14):

$$\Delta W = p_1 V_1 - p_2 V_2 = 0$$

D'autre part, l'énergie interne du système n'a pas changé puisqu'elle ne dépend que de la température, pas de la pression:

$$\Delta U = 0$$

Par soustraction, nous déduisons donc que la détente de Joule-Kelvin d'un gaz parfait ne produit aucun dégagement ou absorption de chaleur: on dit que c'est une transformation *adiabatique*. La détente de Joule-Kelvin des gaz réels peut être accompagnée d'une variation non nulle de l'énergie interne, en général une diminution, d'où un refroidissement qui permet dans certaines conditions particulières la liquéfaction du gaz.

3.5. Chaleur spécifique des gaz

3.5.1. CHALEURS SPÉCIFIQUES À VOLUME ET À PRESSION CONSTANTS

Nous avons vu plus haut (2.3.3) que la chaleur spécifique d'un gaz parfait contenu dans un récipient de volume constant dépend de la structure des molécules du gaz et vaut:

molécules monoatomiques ($n = 1$) . . . . . $c_v = \frac{3}{2} R$

molécules diatomiques ($n = 2$) . . . . . $c_v = \frac{5}{2} R$

molécules polyatomiques ($n \geqq 3$) . . . . . $c_v = \frac{6}{2} R$

En pratique, il est fréquent qu'un gaz soit chauffé tout en restant à la pression atmosphérique, c'est-à-dire à une pression constante. La chaleur spécifique d'un gaz à pression constante C_p n'est pas égale à la chaleur spécifique c_v à volume constant parce qu'il faut tenir compte de la dilatation

du gaz qui travaille contre les forces extérieures. Supposons que la température d'une molécule-gramme de gaz parfait soit élevée de dT par l'absorption d'une quantité de chaleur dQ sous une pression p constante. Soit alors dV l'accroissement du volume moléculaire. On a par définition:

$$dU = dQ - pdV = C_p dT - pdV \tag{15}$$

où C_p est la chaleur spécifique pour un échauffement à pression constante:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{p=constante}$$

Puisque p est fixé, on obtient en différenciant l'équation d'état:

$$pdV = RdT$$

D'autre part, l'énergie interne ne dépend que de la température et par suite, l'équation (13) donne une expression de dU équivalente à (15):

$$dU = c_v dT = C_p dT - RdT$$

D'où l'importante relation de Robert Mayer entre les chaleurs spécifiques à volume et à pression constants:

$$C_p = c_v + R \tag{16}$$

3.5.2. TRANSFORMATION ADIABATIQUE RÉVERSIBLE

On peut calculer de même la chaleur spécifique d'un gaz parfait pour une transformation quelconque avec variation simultanée de la température, de la pression et du volume. Il faut évidemment spécifier la transformation en fixant par exemple le rapport dp/dV. On posera:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_\alpha = \alpha \frac{p}{V} \tag{17}$$

où α est un paramètre sans dimension qui détermine la pente du trajet $1 \rightarrow 2$ pour aller de l'isotherme T à l'isotherme $T+dT$ (fig. 17). Comme plus haut, on a, par définition:

$$dU = dQ - pdV = C_\alpha dT - pdV \tag{18}$$

où C_α est la chaleur spécifique pour la transformation considérée:

$$C_\alpha = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\alpha = constante}$$

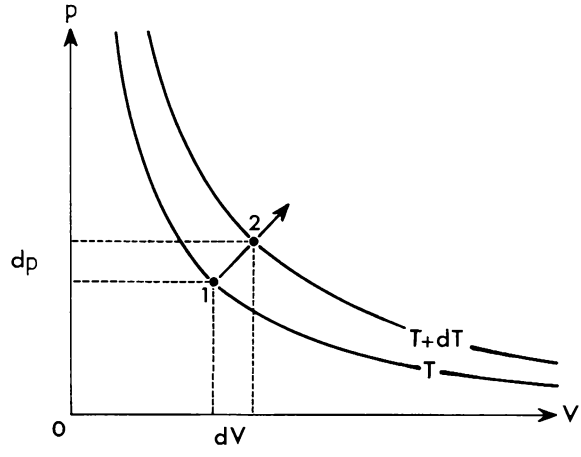


FIGURE 17

Echauffement dT d'un gaz parfait suivant une transformation quelconque.

En différenciant l'équation d'état, on trouve d'autre part:

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = (1+\alpha)\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

Donc:

$$pdV = \frac{pV}{1+\alpha} \cdot \frac{dT}{T} = \frac{RdT}{1+\alpha}$$

Finalement, en comparant (13) et (18):

$$dU = c_v dT = C_\alpha dT - \frac{RdT}{1+\alpha}$$

$$C_\alpha = c_v + \frac{R}{1+\alpha} = c_v + \frac{C_p - c_v}{1+\alpha} = \frac{C_p + \alpha c_v}{1+\alpha}$$

On retrouve bien $C_\alpha = C_p$ pour une transformation à pression constante ($\alpha = 0$) et $C_\alpha = c_v$ pour une transformation à volume constant ($\alpha \to \infty$). On note en particulier qu'il est possible de faire passer le système de la température T à $T+dT$ par une transformation *réversible* et *adiabatique*, c'est-à-dire sans transfert de chaleur, à condition que:

$$dQ = 0$$

$$C_\alpha = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_\alpha = 0$$

c'est-à-dire:

$$\alpha = -\frac{C_p}{c_v}$$

On désigne généralement le rapport des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants par le symbole γ. On retiendra pour les gaz parfaits les valeurs suivantes (à la température ordinaire):

gaz monoatomique . . . . . $\gamma = \frac{5}{3} \simeq 1{,}666$

gaz diatomique . . . . . $\gamma = \frac{7}{5} \simeq 1{,}40$

gaz polyatomiques ($n \geqq 3$) . . . . . $\gamma = \frac{4}{3} \simeq 1{,}333$

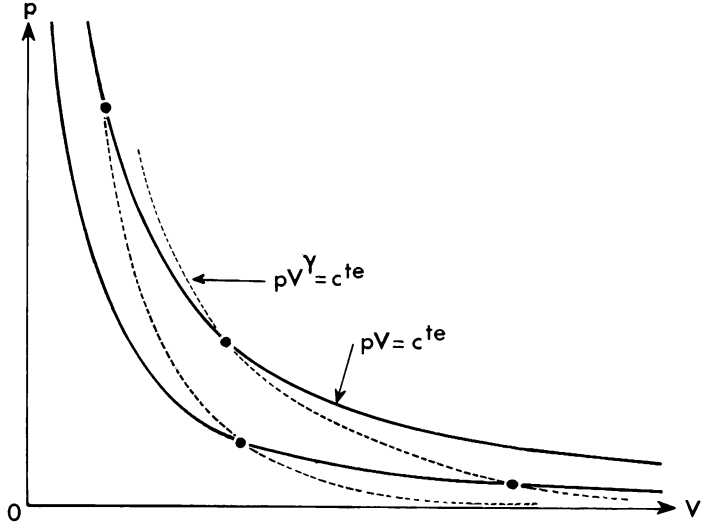


FIGURE 18

Transformations isothermes (trait plein) et adiabatiques réversibles (pointillé) dans le diagramme p, V d'un gaz parfait.

Il existe une relation bien déterminée entre la pression et le volume d'un gaz qui subit une *transformation adiabatique réversible*. Cette relation, déduite de (17) est l'équation des courbes «adiabatiques» sur le diagramme p, V du gaz (fig. 18):

$$\frac{dp}{p} - \alpha \frac{dV}{V} = \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

ou:

$$\boxed{pV^{\gamma} = \text{constante}} \qquad (19)$$

4. Second principe de la thermodynamique

4.1. Echanges d'énergie réversibles et irréversibles

Nous avons déjà rencontré dans les précédents chapitres plusieurs exemples de transformation d'un système matériel faisant intervenir des échanges de chaleur et de travail (ou énergie électrique) avec le milieu extérieur. Ces échanges peuvent être réversibles ou non.

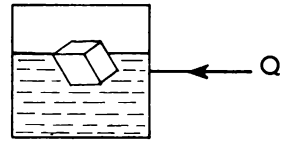


FIGURE 19

Fusion-congélation de l'eau (réversible).

Exemple I — Chaleur latente de fusion (solidification).

La fusion (solidification) d'un corps pur se produit à une température bien déterminée. Un système comprenant une phase liquide et une phase solide (eau + glace par exemple) est en équilibre avec le milieu extérieur si la température ambiante est exactement égale à la température du changement de phase (fig. 19). La proportion de solide et de liquide est alors indifférente. Si on fournit au système une quantité de chaleur Q, une partie du solide fond; si au contraire on extrait du système une quantité de chaleur $-Q$, une partie du liquide se solidifie. Il suffit d'un écart de température infinitésimal (aussi petit que l'on veut) entre le système et le milieu extérieur pour produire le transfert de chaleur dans un sens ou dans l'autre. La chaleur acquise par le système est stockée sous forme de chaleur latente de fusion sans sortir des conditions d'équilibre mécanique et thermique. Cette transformation est donc complètement *réversible*.

Exemple II — Compression isotherme réversible d'un gaz.

Imaginons encore une fois un échantillon de gaz contenu dans un récipient fermé par un piston mobile (fig. 20). Pour que le système soit en équilibre, il faut que la force extérieure appliquée au piston soit égale à la résultante pS des forces de pression du gaz sur la surface S du piston. Dans ces conditions, un accroissement lent (aussi lent que l'on veut) de la force appliquée, produit un déséquilibre infinitésimal presque immédiatement suivi par un réajustement du volume et de la pression du gaz. Cette compression lente fait passer le système par une séquence continue d'états quasi-stationnaires pratiquement identiques à de véritables états d'équilibre. Ces états successifs sont parfaitement spécifiés par l'équation d'état du gaz et la

valeur instantanée de la pression (la température étant constante). Noter que la compression isotherme fait intervenir à la fois un échange de travail et de chaleur avec l'extérieur (le gaz comprimé doit céder de la chaleur pour ne pas s'échauffer). Cette transformation est *réversible* parce qu'une variation inverse de la force (aussi lente que la précédente) ferait repasser le système, en sens inverse, par les *mêmes états d'équilibre successifs*.

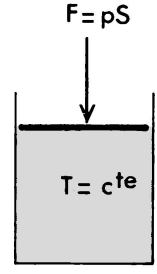


FIGURE 20

Compression isotherme réversible d'un gaz.

Exemple III — Méthode des mélanges (calorimétrie).

On met en contact dans le même calorimètre deux échantillons de matière, par exemple deux liquides, de températures différentes. L'évolution spontanée du système produit l'égalisation de la température à l'intérieur du calorimètre (fig. 21). Cette transformation est tout à fait semblable au mélange de deux liquides miscibles comme l'eau et le vin. L'évolution spontanée conduit à un mélange homogène, c'est-à-dire le plus désordonné possible.

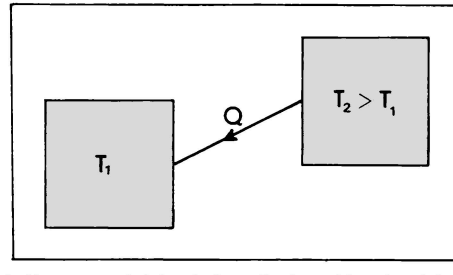


FIGURE 21

Transfert (irréversible) d'une quantité de chaleur Q d'un objet chaud à un objet froid.

L'état de désordre maximum (mélange homogène et isotherme) est un état macroscopique stable du système: *jamais* le système ne retourne spontanément à la situation initiale où le chaud est séparé du froid (pour la

signification rigoureuse du mot «jamais», voir la Dynamique des systèmes macroscopiques, §2.3). Le mélange envisagé est donc une transformation *irréversible*.

Exemple IV – Détente de Joule.

La détente de Joule est exactement l'exemple de processus irréversible étudié au chapitre 2.3 de la dynamique des systèmes macroscopiques. L'état initial est relativement *ordonné* puisque toutes les molécules sont concentrées dans une moitié seulement du récipient. Cette situation est hautement instable: elle évolue spontanément vers l'état d'équilibre qui est la répartition homogène dans la totalité du volume offert au gaz (fig. 22). Cette transformation encore une fois conduit à l'état le plus désordonné possible, c'est-à-dire le plus homogène possible. Ce dernier état est stable. La transformation est donc *irréversible*.

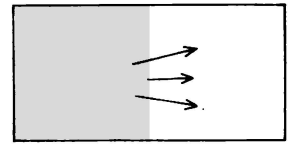


FIGURE 22

Détente de Joule (irréversible) d'un gaz dans le volume offert.

Exemple V – Chauffage électrique.

Le dégagement de chaleur dans un conducteur parcouru par un courant électrique résulte des collisions répétées des électrons de conduction ou électrons libres avec les ions du métal conducteur (voir Cours d'Electricité). Brièvement, la tension électrique appliquée aux bornes du conducteur accélère un électron de conduction et augmente son énergie cinétique en consommant une quantité correspondante d'énergie électrique. A chaque collision, l'électron cède son excès d'énergie cinétique, augmentant ainsi l'agitation désordonnée des atomes du solide, c'est-à-dire la température du solide. Ce processus est une transformation irréversible d'énergie électrique en mouvements désordonnés.

Ces exemples éclairent les conditions qui distinguent les transformations réversibles des transformations irréversibles. Toute évolution *spontanée* d'une situation instable vers l'état d'équilibre stable est fondamentalement *irréversible*. Nous avons vu très généralement que ces transformations spontanées tendent à *améliorer le désordre*, c'est-à-dire l'homogénéité du système en supprimant les contrastes de densité (pression) ou d'énergie (température) ou de nature chimique (mélange de fluides miscibles).

Les transformations réversibles sont celles qui, partant d'un état d'équilibre stable ou état stationnaire, font passer le système par une *séquence continue d'états quasi-stationnaires* sans s'écarter (sauf de quantités infinitésimales) de l'équilibre. Un transfert réversible d'énergie mécanique (compression-expansion) exige donc l'égalité de la pression instantanée du système et du milieu extérieur. De même, un transfert réversible de chaleur exige l'égalité de la température du système et du milieu extérieur. En résumé:

$$\Delta W \text{ réversible si } p_1 = p_2$$
$$\Delta Q \text{ réversible si } T_1 = T_2$$

Toute autre transformation où l'on s'écarterait à un moment quelconque de l'état d'équilibre serait irréversible car le retour à l'état d'équilibre (le plus probable) est un processus spontané irréversible.

Principe de Carnot 4.2.

De nombreuses expériences permettent de constater la transformation de travail en chaleur. Un exemple est le freinage d'une voiture au cours duquel l'énergie cinétique de translation du véhicule est transformée en énergie cinétique des mouvements désordonnés des molécules des freins, c'est-à-dire en chaleur. Cette transformation est irréversible: jamais l'agitation désordonnée des molécules des freins ne peut être réorganisée pour produire un mouvement de translation ordonné.
Ces observations conduisirent Carnot à formuler, sous une forme absolument générale, applicable à tout système matériel, un second principe de la thermodynamique exprimant cette notion de l'irréversibilité de la transformation du travail en chaleur.

Définitions

On appelle source de chaleur ou *réservoir de chaleur* un système macroscopique en équilibre à une température T, *de nature quelconque mais énormément plus grand que l'objet étudié.* Dans ce cas, le transfert d'une quantité de chaleur Q entre l'objet étudié et le réservoir, change seulement d'une fraction négligeable la température T du réservoir. Un réservoir de chaleur est donc un dispositif pouvant fournir une quantité de chaleur arbitraire à une température T déterminée. L'atmosphère ou la mer sont par exemple des réservoirs de chaleur pour les objets matériels courants.
On appelle *cycle de transformations* d'un système matériel quelconque, une suite de transformations au cours desquelles le système échange du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur, et revient finalement à son état initial. Un cycle de transformation est dit *monotherme* si le système en question n'échange de la chaleur qu'avec *un seul réservoir de chaleur* à une température déterminée.

On n'a jamais observé un système matériel pouvant transformer en travail l'énergie thermique empruntée à un réservoir de chaleur unique. Autrement cela se saurait! Car on pourrait par exemple propulser les navires en prélevant une infime fraction de l'énergie interne des océans ou les véhicules automobiles en aspirant l'air ambiant et rejetant de l'air refroidi. Le second principe constate l'impossibilité de ce rêve.

Enoncé du second principe

Lorsqu'un système matériel subit un cycle de transformations monotherme, le bilan énergétique est nul:

$$W = 0 \qquad Q = 0 \tag{20}$$

ou bien le système a reçu du travail et cédé de la chaleur au milieu extérieur:

$$W > 0 \qquad Q < 0 \tag{20 bis}$$

Si un cycle monotherme ne comprend que des transformations réversibles (cycle réversible), son bilan est nécessairement nul ($W = Q = 0$). En effet, si on pouvait concevoir un cycle monotherme réversible transformant du travail en chaleur, le cycle inverse transformerait de la chaleur en travail, ce qui est impossible. La transformation de travail en chaleur au cours d'un cycle de transformations monotherme est donc irréversible: on dit que l'énergie mécanique est *dissipée* sous forme de chaleur.

4.3. Rendement du cycle ditherme

4.3.1. DÉFINITION DU RENDEMENT

Un cycle ditherme est une suite de transformations d'un système matériel (A) qui ramène le système à son état initial après avoir échangé des quantités de chaleur Q_1 et Q_2 avec deux réservoirs de températures différentes, une *source chaude* (T_1) et une *source froide* ($T_2 < T_1$). Noter que les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 absorbées par le système (A) sont comptées positivement, de même que le travail reçu W (fig. 23).
Si un cycle de transformation ditherme fournit du travail mécanique au milieu extérieur ($W<0$), le système *cède de la chaleur à la source froide* ($Q_2<0$). Nous allons voir que le second principe interdit en effet l'existence d'un cycle ditherme dont le bilan serait:

$$Q_1>0 \qquad Q_2>0$$
$$W<0$$

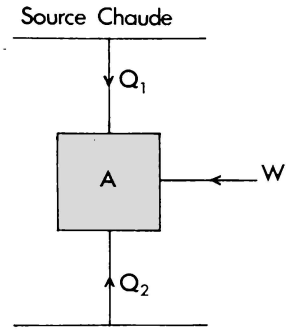


FIGURE 23

Bilan énergétique d'un cycle ditherme.

Supposons pour le besoin du raisonnement qu'un tel cycle existe. On pourrait alors concevoir la manipulation suivante (fig. 24):

- le système subit le cycle en question; il reçoit Q_1 de la source chaude, Q_2 de la source froide et fournit un travail $-W = Q_1 + Q_2$;
- on établit un contact thermique provisoire entre la source chaude et la source froide et on maintient ce contact jusqu'à ce qu'une quantité de chaleur Q_2 soit passée (irréversiblement) de la première à la seconde.

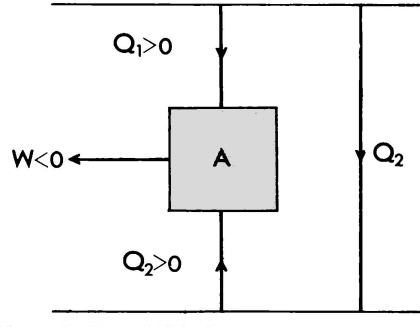


FIGURE 24

Cycle ditherme interdit par le Second Principe.

A la fin de ce processus, tout se passe comme si le système (A) n'avait eu aucun contact avec la source froide dont l'énergie thermique totale n'a pas varié $(Q_2 - Q_2 = 0)$. Le cycle ditherme peut donc être ramené en ajoutant une transformation irréversible, à un cycle monotherme avec la seule source chaude qui aurait ici fourni la quantité de chaleur $Q_1 + Q_2$ positive, ce qui est impossible (second principe). Le seul cycle moteur ditherme

concevable est donc celui dont le bilan est figuré par le diagramme (fig. 25):

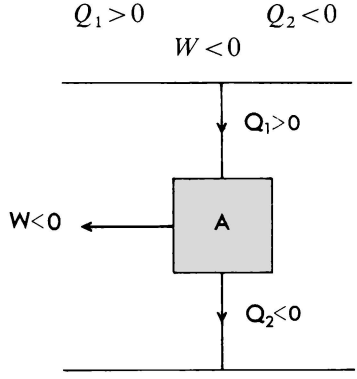


FIGURE 25

Cycle moteur ditherme autorisé par le Second Principe: son rendement $|W/Q_1|$ est inférieur à 1.

Il est impossible de transformer intégralement en travail la chaleur reçue de la source chaude: une partie de cette chaleur doit être cédée à la source froide. Ceci nous amène à définir un *rendement* de ces opérations en posant:

$$\eta = \left|\frac{W}{Q_1}\right| = \frac{Q_1+Q_2}{Q_1} \tag{21}$$

ou encore, puisque Q_1 et Q_2 sont de signe contraire:

$$\eta = 1 - \left|\frac{Q_2}{Q_1}\right|$$

Le rendement d'un cycle ditherme est toujours inférieur à 1.

4.3.2. THÉORÈME DE CARNOT

Tous les cycles de transformations *réversibles* faisant intervenir deux réservoirs de chaleur de température T_1 et T_2 données, ont le *même rendement*. Tous les cycles *irréversibles* fonctionnant avec les mêmes réservoirs de chaleur ont un rendement *inférieur* à celui des cycles réversibles précédents.

Soient en effet deux cycles dithermes (C) et (C') fonctionnant avec une source chaude (température T_1) et une source froide ($T_2<T_1$). Les deux cycles envisagés sont complètement arbitraires; ils peuvent utiliser des systèmes matériels différents. On s'arrange toutefois pour que la quantité de chaleur fournie par la source chaude soit la même dans les deux cas. Les bilans énergétiques des deux cycles de transformation s'établissent alors comme suit (tableau I).

Cycle	Chaleur reçue de la source chaude	Chaleur reçue de la source froide	Travail reçu
(C)	Q_1	Q_2	$W = -Q_1 - Q_2$
(C')	Q_1	Q'_2	$W' = -Q_1 - Q'_2$

Faisons maintenant l'hypothèse que le cycle (C) est réversible. Dans ce cas on peut évidemment l'exécuter en sens inverse avec un bilan énergétique opposé. On aura alors le tableau II:

Cycle	Chaleur reçue de la source chaude	Chaleur reçue de la source froide	Travail reçu
(C) inversé	$-Q_1$	$-Q_2$	$-W = Q_1 + Q_2$
(C')	Q_1	Q'_2	$W' = -Q_1 - Q'_2$
$(C')-(C)$	0	$Q'_2 - Q_2$	$Q_2 - Q'_2$

On peut aussi faire suivre le cycle (C') du cycle (C) inversé avec le bilan présenté dans la dernière ligne du tableau II. Il n'y a plus, dans ce dernier cas, aucun transfert de chaleur de la source chaude: c'est donc globalement un cycle monotherme et par conséquent (Second Principe):

$$Q'_2 - Q_2 \leqq 0$$

On a un bilan exactement nul si le cycle monotherme tout entier est réversible, c'est-à-dire si (C) et (C') sont l'un et l'autre réversibles.
Dans ce cas:

$$Q'_2 = Q_2$$

$$1 + \frac{Q'_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Par contre si le cycle (C') est irréversible:

$$Q'_2 < Q_2$$

$$1 + \frac{Q'_2}{Q_1} < 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

4.3.3. RENDEMENT MAXIMUM DE CARNOT

Nous retiendrons finalement que le rendement d'un cycle ditherme quelconque, faisant intervenir un système matériel quelconque mis en contact avec deux réservoirs de chaleur de températures T_1 et T_2, est inférieur ou égal à un *rendement maximum* η_{max}:

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leqq \eta_{max} \tag{22}$$

Le rendement maximum est celui de n'importe quel cycle ditherme réversible fonctionnant entre les températures T_1 et T_2. Il est indépendant de la nature du cycle et par conséquent, ne dépend que des températures T_1 et T_2. On peut donc calculer ce rendement maximum en choisissant arbitrairement un cycle réversible exemplaire. Par raison de simplicité, on prendra une molécule-gramme de gaz parfait monoatomique. Le cycle réversible cherché (fig. 26) est nécessairement constitué de 4 branches:

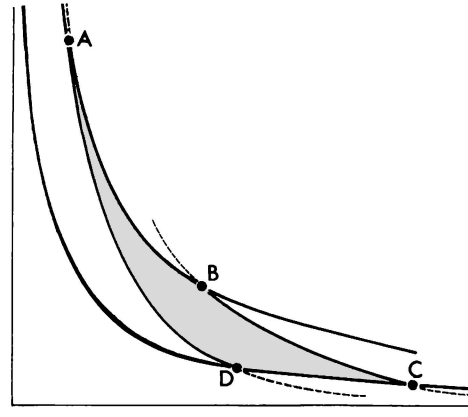


FIGURE 26

Cycle de Carnot pour un gaz parfait.

- branche AB représentant une détente isotherme à la température T_1 au cours de laquelle le gaz reçoit une quantité de chaleur Q_1 de la source chaude;
- branche BC représentant le passage de la température T_1 à la température T_2 de la source froide. Le fluide ne peut échanger de chaleur d'une façon réversible avec aucune des deux sources lorsque sa température est intermédiaire entre T_1 et T_2. Cette transformation est donc nécessairement adiabatique et réversible (pV^γ = constante);

- branche CD représentant une compression isotherme à la température T_2 au cours de laquelle le gaz reçoit une quantité de chaleur Q_2 de la source froide;
- branche DA représentant une compression adiabatique du gaz dont la température croît de T_2 à T_1.

Pendant l'expansion AB, l'énergie interne du gaz ne varie pas alors que le gaz travaille contre les forces extérieures:

$$W_1 = RT_1 \log\left(\frac{p_B}{p_A}\right) = -RT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Par suite, le gaz reçoit de la source chaude une quantité de chaleur:

$$Q_1 = RT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \tag{23}$$

V_A et V_B étant les volumes moléculaires en A et B respectivement. Pendant la compression CD d'autre part, les forces extérieures travaillent et le gaz cède de la chaleur à la source froide:

$$Q_2 = RT_2 \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \tag{24}$$

V_D et V_C étant les volumes moléculaires en D et C respectivement. Il existe une relation entre les quatre volumes V_A, V_B, V_C et V_D résultant de la forme du cycle $ABCD$. Pour les deux compressions adiabatiques $D \rightarrow A$ et $C \rightarrow B$ on a en effet:

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

et par suite:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1}$$

d'où:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

En utilisant cette relation avec les expressions (23) et (24), on trouve donc:

$$\eta_{max} = \frac{RT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - RT_2 \log\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{RT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

soit:

$$\boxed{\eta_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \tag{25}$$

Cette relation fondamentale établit une liaison directe entre l'échelle de température absolue (fondée, rappelons-le, sur des considérations mécaniques très simples valables dans le cas particulier du gaz parfait) et le rendement de tous les moteurs thermiques. Elle donne ainsi à la température absolue une signification universelle tout à fait inattendue à priori. En combinant les relations (22) et (25), on obtient finalement une expression très élégante du principe de Carnot sous la forme suivante, où les symboles ont leur signification habituelle:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqq 0 \tag{26}$$

Le premier membre de (26) est nul si tous les échanges de chaleur et de travail mécanique dans le cycle sont réversibles; il est négatif dans le cas contraire.

4.3.4. EXEMPLE D'APPLICATION: RÉFRIGÉRATEUR

Le problème est de savoir quelle énergie W il faut fournir à un réfrigérateur (supposé parfait, sans dissipation électrique ni frottement) pour enlever Q_2 calories d'une source froide (objet à refroidir) et les verser dans l'atmosphère qui constitue la source chaude (fig. 27). On appellera T_2 et T_1, les températures de la source froide et de la source chaude, respectivement.

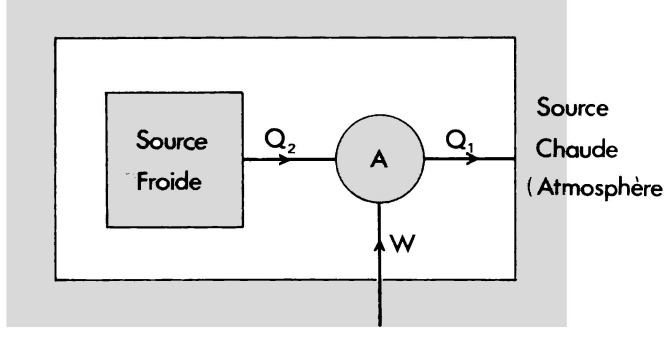


FIGURE 27

Schéma de principe et bilan énergétique d'un réfrigérateur.

Ce bilan énergétique est l'opposé de celui d'un moteur thermique usuel qui recevait Q_1 de la source chaude et céderait Q_2 à la source froide en produisant du travail ($W<0$). Comme le cycle de transformations est,

par hypothèse, réversible, on peut sans inconvénient raisonner sur le cas du moteur thermique et changer tous les signes en fin de compte:

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

soit

$$W = -\eta Q_1$$

$$Q_2 = (\eta - 1)Q_1$$

donc:

$$W = \frac{\eta}{1-\eta} Q_2 = \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2 \tag{27}$$

Cette relation est évidemment conservée lorsque l'on change le signe de W et Q_2 simultanément pour revenir au cycle du réfrigérateur initialement proposé. Il faut donc d'autant plus d'énergie pour refroidir un objet que la basse température T_2 souhaitée est éloignée de la température ambiante T_1.

Remarque – L'expression (27) augmente indéfiniment lorsque la source froide approche du zéro absolu ($T_2 \to 0$). Ceci fait bien apparaître le zéro absolu comme une limite ultime dont on peut s'approcher mais qu'il est impossible d'atteindre: il faudrait une énergie immense pour ôter à un corps proche du zéro absolu la très petite énergie interne qui lui reste.

4.4. Entropie

4.4.1. GÉNÉRALISATION DU SECOND PRINCIPE À UN NOMBRE QUELCONQUE DE SOURCES

Nous partirons de l'expression (26) pour un cycle ditherme et nous nous proposons de démontrer pour un cycle de transformations quelconque faisant intervenir plusieurs réservoirs de chaleur à des températures T_1, T_2, ...T_i, la relation:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leqq 0 \tag{27}$$

Considérons pour commencer un cycle (C) avec trois sources de température T_1, T_2 et T_3 et un système matériel (A) qui reçoit une quantité de chaleur Q_1 de la première source, Q_2 de la seconde et Q_3 de la troisième (fig. 28). Soit maintenant un autre réservoir de chaleur de température T_0 inférieure à T_1, T_2 et T_3. On peut toujours fabriquer un cycle de transformations réversible fonctionnant avec le réservoir T_1 comme source chaude

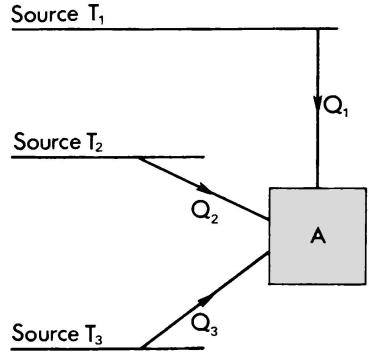


FIGURE 28

Bilan énergétique d'un cycle fonctionnant avec trois réservoirs de chaleur.

et le réservoir T_0 comme source froide, au cours duquel le système reçoit une quantité de chaleur $-Q_1$ de la première et une quantité de chaleur Q_{01} de la seconde (fig. 29). Ce cycle ditherme désigné «cycle I», est réversible et on peut écrire, d'après (26):

$$-\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_{01}}{T_0}=0$$

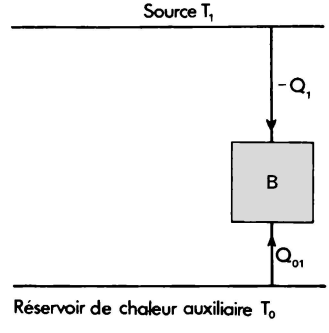


FIGURE 29

Bilan énergétique du cycle secondaire I.

On peut concevoir de même un «cycle II» réversible fonctionnant entre les températures T_2 et T_0. Des quantités de chaleur $-Q_2$ et Q_{02} sont fournies par la source chaude et la source froide, respectivement. On a pour le cycle II, la relation:

$$-\frac{Q_2}{T_2}+\frac{Q_{02}}{T_0}=0$$

Enfin, un «cycle III» réversible sera établi avec le réservoir T_3 qui fournira $-Q_3$ et le réservoir T_0 qui fournira Q_{03}, en satisfaisant la relation:

$$-\frac{Q_3}{T_3}+\frac{Q_{03}}{T_0}=0$$

Et ainsi de suite pour toutes les autres sources qui pourrait intervenir dans le cycle (C).
On exécutera maintenant le cycle (C) puis successivement les cycles, I, II, III...
Le bilan du cycle composite qui résulte de ces opérations est finalement:

- le réservoir T_1 fournit $Q_1-Q_1=0$;
- le réservoir T_2 fournit $Q_2-Q_2=0$;
- le réservoir T_3 fournit $Q_3-Q_3=0$;
- le réservoir ou source froide T_0 fournit une quantité de chaleur $Q_{01}+Q_{02}+Q_{03}$.

Tout se passe donc comme si le système (A) subissant ces transformations n'avait été mis en contact qu'avec un seul réservoir, le dernier. Le cycle composite est donc un cycle monotherme pour lequel (second principe):

$$\frac{Q_{01}}{T_0}+\frac{Q_{02}}{T_0}+\frac{Q_{03}}{T_0}\leqq 0$$

D'où résulte la relation proposée (27):

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\frac{Q_3}{T_3}\leqq 0$$

Rien n'empêche également d'envisager un cycle de transformations au cours duquel un système matériel est mis en contact avec une infinité de réservoirs de chaleur, de température T variant continuellement dans un certain intervalle. Dans ce cycle, le système reçoit une quantité de chaleur infinitésimale dQ_i d'un réservoir dont la température est comprise entre T_i et T_i+dT et la somme (27) est remplacée par une intégrale sur un «circuit fermé» (voir plus haut, fin du paragraphe 3.2). On aura alors:

$$\oint\frac{dQ}{T}\leqq 0 \tag{28}$$

L'intégrale sur le cycle fermé est nulle si tous les échanges thermiques et mécaniques sont réversibles, négative dans le cas contraire.

4.4.2. DÉFINITION CLASSIQUE DE L'ENTROPIE

Nous avons vu plus haut (chapitre 3) comment la relation intégrale (9) semblable à (28) permet de définir une fonction d'état qui ne dépend que de l'état macroscopique du système et pas de son histoire antérieure. La relation (9) exprime le premier principe de la thermodynamique et entraîne l'existence de l'énergie interne $U(p, T...)$ d'un système matériel. La relation (28) exprime le second principe; nous allons voir qu'elle permet également de définir une autre fonction d'état $S(p, T...)$ que l'on appellera *entropie* d'un système. L'intégrale:

$$\int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \tag{29}$$

calculée pour une suite quelconque d'échanges de chaleur *réversibles* faisant passer un système matériel de l'état (1) à l'état (2), est indépendante de la nature et de l'ordre de ces transformations. On peut en effet compléter le cycle en revenant à l'état (1) par une transformation *réversible* fixée et on aurait alors:

$$\int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} + \int_{\substack{2 \\ reference}}^{1} \frac{dQ_{rev}}{T} = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

Quelle que soit la transformation réversible qui fait passer de (1) à (2) on a toujours:

$$\int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = -\int_{\substack{2 \\ reference}}^{1} \frac{dQ_{rev}}{T} = \text{constante}$$

L'expression (29) ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final du système matériel et on peut écrire, en choisissant la constante arbitraire $S(1)$:

$$S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \tag{30}$$

Quelles que soient les transformations *réversibles* qui font passer le fluide de (1) à (2), la relation (30) définit, à une constante arbitraire $S(1)$ près, une fonction d'état S ou *entropie* qui ne dépend que de l'état macroscopique

du système matériel. On peut aussi utiliser la définition (30) sous une forme différentielle pour n'avoir pas à introduire de constante arbitraire:

$$\boxed{dS = \frac{dQ}{T}} \tag{31}$$

Remarque importante

La définition (12) de l'énergie interne est valide pour n'importe quelle transformation réversible ou irréversible puisqu'elle exprime simplement la conservation de l'énergie totale du système et du reste de l'univers. L'entropie est une notion plus délicate: l'expression (31) est la différentielle totale d'une fonction de l'état macroscopique $S(p, T...)$ *à condition* que la quantité de chaleur dQ soit transférée d'une façon réversible.

4.4.3. ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT

On déduit aisément de la définition (31) différentes expressions (équivalentes) de l'entropie d'un gaz parfait. Par exemple, pour 1 molécule-gramme:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$

$$= c_v \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}$$

$$= (c_v + R)\frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p}$$

Soit, en intégrant terme à terme:

$$S = C_p \log T - R \log p + c^{te} \tag{32}$$

On peut aussi écrire:

$$dS = c_v \frac{dp}{p} + (c_v + R)\frac{dV}{V}$$

Soit en intégrant:

$$S = c_v \log (pV^\gamma) + c^{te}$$

Sous cette dernière forme, on confirme évidemment que l'entropie d'un gaz parfait n'est pas changée au cours d'une transformation adiabatique réversible (pV^γ = constante). Les transformations adiabatiques réversibles sont *isentropiques*.

L'entropie comme l'énergie interne et le volume est une quantité additive. L'entropie d'un échantillon quelconque de gaz parfait est donc donnée par l'expression (32) multipliée par le nombre de molécules-grammes de gaz.

4.5. Effet de l'irréversibilité

Considérons une succession de transformations quelconques, réversibles ou non, qui font passer un système matériel d'un état (1) à un état (2) en lui fournissant des quantités de chaleur dQ. Considérons d'autre part une transformation *réversible* qui ramène le système à son état initial en lui fournissant des quantités de chaleur dQ_{rev}. On peut écrire d'après (28)

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{rev}}{T} \leqq 0$$

ou encore:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leqq \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

On a donc d'une façon générale, avec la définition (30) de l'entropie:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leqq S(2) - S(1) \tag{33}$$

Le premier membre est égal à la variation d'entropie entre l'état initial et l'état final si toutes les transformations sont réversibles, et inférieur à la variation d'entropie autrement.

Cas d'un système isolé

Supposons maintenant que ces transformations se produisent dans un système isolé qui ne peut, par hypothèse, recevoir aucune énergie ou quantité de chaleur de l'extérieur:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \equiv 0$$

Toute transformation se produisant dans un système isolé ne peut donc qu'*augmenter son entropie*:

$$S(2) - S(1) \geqq 0$$

Si le système est à priori dans un état d'équilibre, il peut subir une transformation réversible que ne change pas son entropie. Si au contraire le système n'est pas en équilibre, il subit une transformation *irréversible* (spontanée) vers un état d'équilibre et son entropie augmente. Nous arrivons donc à la conclusion suivante:

> L'entropie d'un système isolé en équilibre est maximum.

Cette condition nécessaire et suffisante de l'équilibre thermodynamique donne à l'entropie sa signification fondamentale: l'état d'équilibre d'un système est l'état macroscopique dont la probabilité est maximum. Nous allons voir bientôt (Thermodynamique Statistique) comment l'entropie définie par l'intermédiaire des échanges thermiques, est liée à la probabilité des états macroscopiques.

Exemple – Un récipient cylindrique est séparé en deux parties par un piston mobile et conducteur de la chaleur. Le premier compartiment contient une mole d'un gaz parfait (A) à la pression p et à la température T. Le second compartiment contient également une mole d'un autre gaz parfait (B) à la pression p' et à la température T'. Trouver les conditions d'équilibre du système (AB) isolé dans un calorimètre, en utilisant la condition de l'entropie totale S_{AB} maximum:

$$dS_{AB} \equiv 0$$

L'entropie est additive: l'entropie totale est donc la somme des entropies des deux gaz:

$$S_{AB} = S + S'$$

La condition d'équilibre est:

$$dS + dS' = \frac{dU}{T} + \frac{dU'}{T'} + \frac{pdV}{T} + \frac{p'dV'}{T'} \equiv 0 \qquad (34)$$

où U et U' sont les énergies internes, V et V' les volumes des deux gaz (A) et (B), respectivement. Le système étant isolé, l'énergie totale et le volume total sont constants donc:

$$dU + dU' = 0$$
$$dV + dV' = 0$$

La condition (34) revient donc à:

$$dU\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) + dV\left(\frac{p}{T} - \frac{p'}{T'}\right) \equiv 0$$

Cette identité doit être vérifiée, quels que soient dU et dV; il faut donc que:

$$T = T'$$
$$p = p'$$

Potentiel thermodynamique 4.6.

Nous allons aborder brièvement le cas (d'une grande importance pratique) des réactions ou transformations d'un système matériel en équilibre non seulement *thermique* mais aussi *mécanique* avec l'atmosphère. L'atmosphère a une masse énormément plus grande que n'importe quel objet de dimension courante. Cet objet peut donc emprunter à l'atmosphère une quantité raisonnable de chaleur Q sans que la température T de l'atmosphère varie sensiblement (réservoir de chaleur). De même, on peut chasser l'atmosphère pour faire place à un accroissement du volume V d'un objet usuel sans que la pression atmosphérique varie sensiblement. On admettra enfin que l'objet étudié (A) et l'atmosphère (B) constituent, pour les transformations qui nous intéressent un système isolé: on néglige l'évolution lente de l'atmosphère, c'est-à-dire les phénomènes météorologiques.

Supposons maintenant que (A) soit en équilibre avec (B) à une pression p et une température T constante, et subisse une transformation *quelconque* qui change son énergie interne de ΔU et son volume de ΔV. Au cours de cette transformation (A) reçoit une quantité de chaleur ΔQ de l'atmosphère:

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V.$$

Quel que soit le processus de transfert thermique envisagé, la quantité de chaleur ΔQ est toujours très petite vis-à-vis du contenu thermique de l'atmosphère (T = constante). Dans ce cas l'entropie de l'atmosphère varie de:

$$\Delta S' = -\frac{\Delta Q}{T} = -\frac{\Delta U + p\Delta V}{T}$$

Par suite:

$$\Delta S_{AB} = \Delta S + \Delta S' = -\frac{\Delta U + p\Delta V - T\Delta S}{T}$$

Pour une transformation à p et T constants, le numérateur de cette fraction est la variation de la quantité:

$$G = U + pV - TS \tag{35}$$

à laquelle on donne le nom de *potentiel thermodynamique* ou (en anglais) *énergie libre de Gibbs*. Le potentiel thermodynamique est une fonction d'état de l'objet (A) comme U, V et S. A une pression p et une température T données, c'est une quantité additive (proportionnelle à la masse) comme U, V et S. Une condition nécessaire et suffisante pour qu'un objet (A) en contact thermique et mécanique avec l'atmosphère soit en équilibre est que l'entropie S_{AB} du système (AB) dans son ensemble soit maximum ou, ce qui revient au même:

> Le potentiel thermodynamique d'un système matériel en équilibre en contact avec l'atmosphère (p et T constants) est minimum.

5. Changement de phase

Diagrammes d'équilibre 5.1.

Le changement de phase est un processus parfaitement reproductible qui se déclenche d'une façon brusque dans certaines conditions de pression et de température. Pour une pression donnée (par exemple, pression atmosphérique), on constate que le changement de phase d'un *corps pur*, constitué de molécules identiques, se produit à une température bien déterminée. La température de la substance reste exactement la même tant que les deux phases subsistent en présence (fig. 30). Il n'en est pas de même pour les *mélanges* de plusieurs corps purs (plusieurs sortes de molécules): le changement de phase commence à une température déterminée mais celle-ci varie à mesure que l'une des phases disparaît au profit de l'autre (fig. 30).

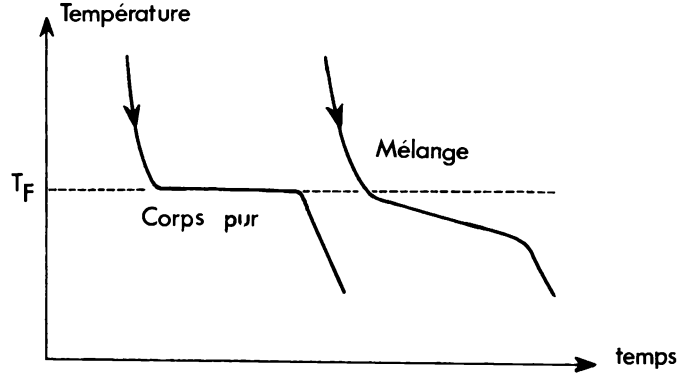


FIGURE 30

Diagrammes d'analyse thermique de la solidification d'un corps pur et d'un mélange.

Il existe donc pour un corps pur donné certaines conditions de pression et de température sous lesquelles deux phases différentes de cette substance peuvent coexister *en équilibre*. Il existe au moins trois phases distinctes pour une substance quelconque: solide, liquide et gazeuse. Il y a donc au moins trois équilibres possibles:

(a) *Solide-liquide* — Le passage du solide au liquide est la fusion, le changement inverse est la solidification. La courbe de fusion (ou de solidification) sur le diagramme p, T de la substance (fig. 31) représente l'ensemble des points d'équilibre (définis par la pression et la température) de la phase solide et de la phase liquide.

(b) *Liquide-gaz* — Le passage du liquide au gaz est la vaporisation, l'inverse est la liquéfaction. La courbe de vaporisation représente l'ensemble des points d'équilibre du liquide et de la vapeur.

(c) *Solide-gaz* — Le passage direct de la phase solide à la phase gazeuse est la sublimation. La courbe de sublimation représente l'ensemble des points d'équilibre du solide et de la vapeur.

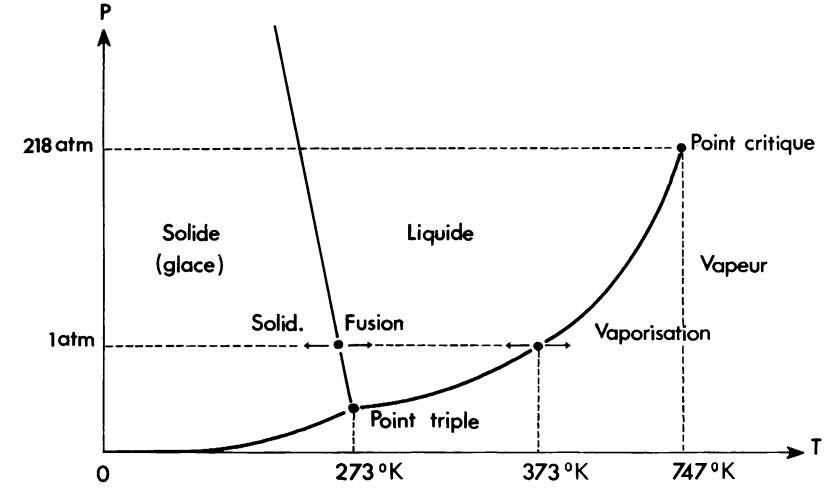


FIGURE 31

Diagramme d'équilibre des différentes phases de l'eau. Noter la pente négative (exceptionnelle) de la courbe de fusion.

Il existe un point et un seul où les trois phases solide, liquide et gazeuse coexistent en équilibre: on l'appelle *point triple* du diagramme. Le point triple est défini par une pression et une température bien déterminée. La température du point triple de l'eau par exemple est le point fixe fondamental de l'échelle de température Celsius: elle est 273,16° K ou bien, par définition, 0° C. La pression de la vapeur d'eau au point triple est la pression de vapeur saturante à 0° C. Elle est fort petite: 6 millibars ou environ 4,6 millimètres de mercure (Torr).

Polymorphisme

Il n'est pas rare qu'une substance puisse être trouvée sous différentes formes cristallines qui constituent autant de *phases solides distinctes*. On trouve par exemple le carbone cristallisé sous la forme du diamant et aussi bien sous la forme du graphite: la première phase est un cristal transparent, extrêmement dur alors que la deuxième phase est un corps tout à fait friable et opaque. De même le soufre existe sous deux formes cristallisées α et β. Le soufre liquide cristallise d'abord dans la phase β (prismatique)

qui se transforme elle-même en α à une température un peu plus basse (fig. 32).

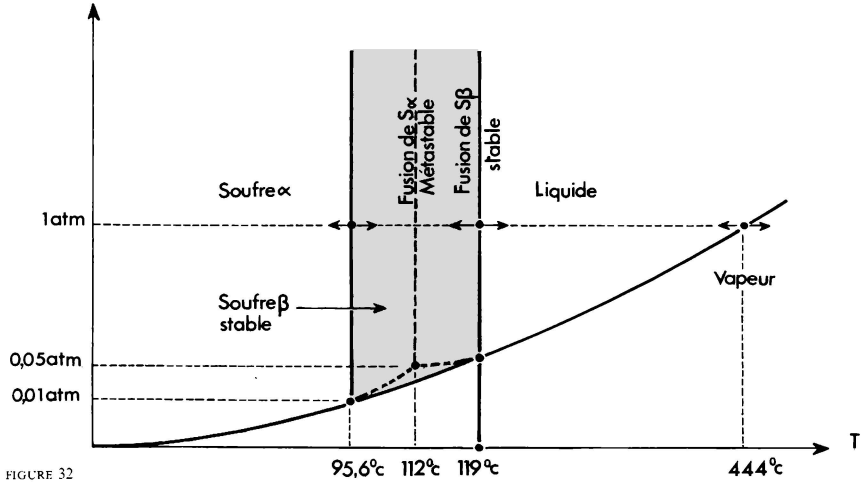


FIGURE 32

Diagramme d'équilibre des phases du soufre. En trait plein les équilibres entre phases stables. En trait pointillé, la fusion et la sublimation du soufre α métastable.

Ce genre de transformation d'une phase solide en une autre phase solide ne se déclenche pas très facilement, beaucoup moins en tout cas que la fusion ou la solidification. C'est pourquoi on assiste très souvent à un retard qui permet de refroidir la phase β jusqu'à la température ordinaire où elle persiste indéfiniment en *équilibre métastable*. De même lorsqu'on chauffe le soufre α, la température du changement $\alpha \rightarrow \beta$ est souvent dépassée sans effet et le soufre α métastable atteint sa propre température de fusion à une température d'ailleurs inférieure à celle du soufre β (fig. 32).

Remarque: retard au changement de phase.

La transition d'une phase à une autre ne se produit pas toujours spontanément lorsqu'on fait varier la température et la pression de manière à atteindre puis dépasser les conditions du changement d'état. De ce point de vue l'existence de phases solides métastables n'est pas du tout une exception. Le même phénomène se produit également en phase fluide: on observe fréquemment des retards au changement de phase lorsque l'on opère avec des substances très pures. En refroidissant la vapeur d'eau en atmosphère très propre, on obtient aisément une vapeur *sursaturée* métastable: l'introduction d'impuretés surtout sous forme de particules colloïdales (aérosol) ou d'ions fournit des noyaux de condensation qui déclenchent instantanément le changement de phase. Ce principe est mis en œuvre dans la chambre

de Wilson pour mettre en évidence les traces ionisées laissées par le passage de particules de haute énergie.
Le phénomène inverse, c'est-à-dire le retard à la vaporisation ou surchauffe du liquide est utilisé pour le même but dans les chambres à bulles: la traînée ionisée sert d'amorce à une ébullition locale qui se manifeste par une traînée de petites bulles.
La surfusion ou retard à la congélation est un phénomène également fréquent. Il est possible de refroidir de l'eau très pure jusqu'à $-10°$ à la pression atmosphérique sans que la glace apparaisse. On provoque une cristallisation rapide en insufflant un peu d'air ou en agitant. Mais dans certains cas, le refroidissement progressif d'un liquide au-dessous de sa température de solidification ne provoque pas la cristallisation mais seulement une augmentation progressive de la viscosité. La substance devient pâteuse puis finalement rigide mais sans former une structure cristalline comme un véritable solide: on obtient alors l'*état vitreux* métastable, semblable du point de vue de l'organisation microscopique, à l'état liquide (amorphe) mais suffisamment rigide pour avoir les qualités mécaniques d'un solide.

5.2. Chaleur latente de changement de phase

Rappelons pour mémoire que tout changement de phase correspond à un réarrangement interne des atomes accompagné d'une variation importante de l'énergie interne de la substance. Cette variation d'énergie interne se manifeste par un dégagement ou absorption de chaleur caractéristique du changement de phase subi: la chaleur latente de changement de phase. Les chaleurs latentes sont des quantités de chaleur très importantes. Pour l'eau par exemple:

- chaleur latente de fusion: $L_f = 80$ cal g^{-1}. Soit, pour une molécule-gramme 1360 calories.
- chaleur latente de vaporisation: $L_v \simeq 600\,\text{cal}\,g^{-1}$, soit pour une molécule gramme, 11.000 calories environ. La quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser 18 grammes d'eau pourrait élever la température de la même masse de vapeur de 1800° K!

5.3. Relation de Clapeyron

On peut déduire des lois de la thermodynamique (premier et deuxième principe) une relation tout à fait générale entre la pente de la courbe d'équilibre de deux phases (1) et (2) dans le diagramme p, T et la chaleur latente L_{12} de la transformation en question

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{12} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)} \tag{36}$$

où L_{12} est comptée pour une molécule-gramme et V_1, V_2 sont les volumes moléculaires. On peut également rapporter la chaleur latente et les volumes à l'unité de masse en divisant haut et bas par la masse moléculaire M.

La démonstration de cette propriété fait intervenir le second principe et puisqu'il s'agit d'une transformation entre deux phrases d'une substance à une température et une pression déterminée, on se servira du potentiel thermodynamique introduit plus haut (4.6). Soient alors S_1, U_1 et V_1 l'entropie, l'énergie interne et le volume d'une molécule-gramme de la phase (1); S_2, U_2, V_2 les quantités correspondantes pour la phase (2), sous la pression p et à la température T où elles sont en équilibre. Soient enfin N_1 le nombre de moles de phase (1) et N_2 le nombre de moles de la phase (2) en présence dans le système en équilibre. Le potentiel thermodynamique total du système est évidemment, d'après (35):

$$G = G_1 + G_1$$

avec

$$G_1 = N_1 g_1 = N_1(U_1 + pV_1 - TS_1) \tag{37}$$

$$G_2 = N_2 g_2 = N_2(U_2 + pV_2 - TS_2)$$

Ici g_1 et g_2 sont les potentiels thermodynamiques pour 1 mole de la phase (1) et de la phase (2) respectivement. Ce sont deux fonctions d'état déterminées dans des conditions p, T données. La seule variable est donc la proportion N_1/N_2 des deux phases en présence, la masse totale étant constante:

$$N_1 + N_2 = \text{constante}$$

A l'équilibre, le potentiel thermodynamique est minimum. Quelles que soient les variations de N_1 etN_2, on a donc:

$$dN_1 + dN_2 \equiv 0 \qquad g_1 dN_1 + g_2 dN_2 \equiv 0$$

L'équilibre exige donc la condition:

$$g_1 = g_2 \tag{38}$$

Noter que cette condition est indépendante de la proportion N_1/N_2: c'est pourquoi la température ni la pression ne changent au cours d'un changement de phase.

Ceci posé, nous voyons que la courbe d'équilibre (1↔2) est le lieu des points où la condition (38) est réalisée. Supposons donc que l'on déplace l'équilibre le long de cette courbe suivant un vecteur de coordonnées dT, dp (fig. 33). Les potentiels g_1 et g_2 changent simultanément. Utilisant la définition (37), on obtient par exemple:

$$dg_1 = dU_1 + pdV_1 + V_1 dp - TdS_1 - S_1 dT$$

Mais, par définition:

$$TdS_1 = dQ_1 = dU_1 + pdV_1$$

Par suite dg_1 et dg_2 se réduisent à:

$$dg_1 = V_1 dp - S_1 dT$$

$$dg_2 = V_2 dp - S_2 dT$$

Pour que l'équilibre entre les deux phases soit maintenu, il faut que:

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2$$

ou encore

$$dg_1 = dg_2$$

ce qui nous donne immédiatement la relation:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

La transformation de la phase (1) à la phase (2) à la température constante T produit un dégagement de chaleur L_{12} et une variation d'entropie S_2-S_1:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{L_{12}}{T}$$

d'où finalement:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}$$

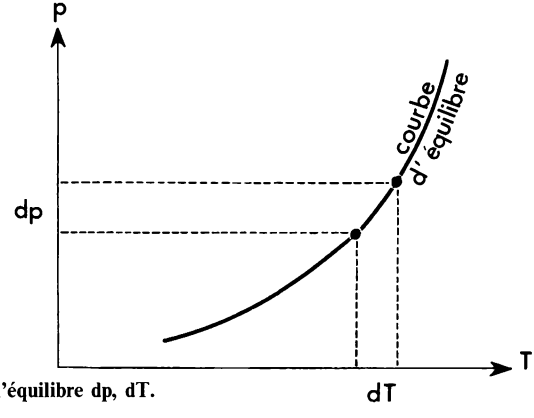


FIGURE 33
Déplacement de l'équilibre dp, dT.

Application à l'équilibre liquide-vapeur

Dans le cas de la vaporisation, le volume moléculaire de la phase liquide est négligeable devant celui de la vapeur. On peut en outre assimiler la phase gazeuse à un gaz parfait:

$$V_2 - V_1 \simeq V_2 = \frac{RT}{p}$$

D'autre part, la chaleur latente de vaporisation L ne varie pas beaucoup avec la température. On pourra donc la supposer constante en première approximation. Dans ce cas, la relation de Clapeyron s'écrit:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}$$

et peut être intégrée terme à terme sous la forme:

$$\frac{dp}{p} = \frac{LdT}{RT^2}$$

$$\log p = -\frac{L}{RT} + \text{constante}$$

Soit finalement:

$$p = p_0 e^{-L/RT} \tag{39}$$

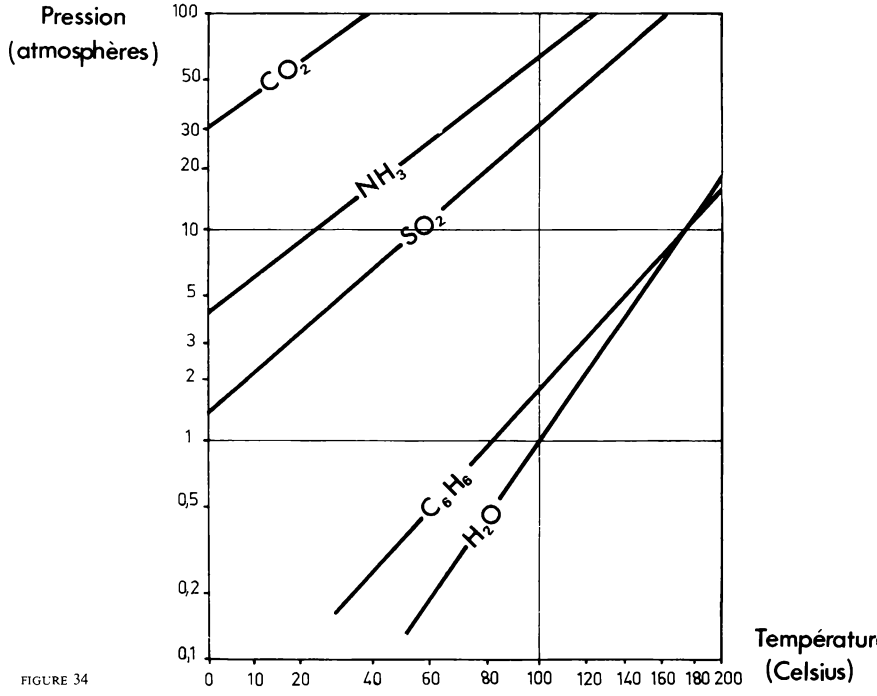


FIGURE 34

Diagrammes linéaires de la pression de vapeur saturante (échelle logarithmique) de divers liquides, en fonction de la température (echelle en 1/T).

Les courbes de pression de vapeur saturante de nombreux liquides sont effectivement bien représentées par les relations (39) comme le montre la figure 34.

Thermodynamique statistique V

1. Eléments de mécanique statistique

Distribution la plus probable de N systèmes identiques 1.1.

Nous nous proposons d'étudier l'état d'équilibre d'un système matériel ou objet (A) en contact thermique avec un réservoir de chaleur infiniment grand. La nature du réservoir n'a pas d'importance: nous pouvons donc faire l'hypothèse qu'il est constitué de $(N-1)$ objets identiques au premier, N étant aussi grand que l'on veut (fig. 1). L'ensemble des N objets constitue un système isolé.

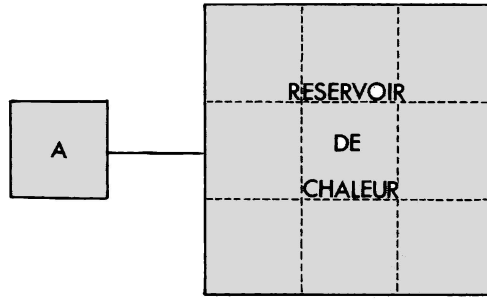


FIGURE 1

Un objet (A) est en équilibre thermique avec un réservoir de chaleur constitué d'un nombre extrêmement grand d'objets identiques (A).

Il est plus aisé d'aborder ce problème dans le formalisme de la Mécanique Quantique. Il nous suffira pour cela, de supposer que l'objet (A) en question possède une suite de *niveaux d'énergie discrets* numérotés par un indice i:

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_i \ldots$$

Un niveau d'énergie ε_i correspond à un état de mouvement bien déterminé de l'objet (A), numéroté également par l'indice i. Un objet de l'assemblée peut se trouver sur n'importe lequel des niveaux d'énergie ε_i, étant entendu naturellement que l'énergie totale des N objets est une constante E fixée à l'avance (système isolé). On spécifiera un *état macroscopique* de l'assemblée de N objets en donnant les nombres d'occupation $n_1, n_2 \ldots n_i \ldots$ de tous les niveaux $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_i \ldots$; c'est-à-dire, pour chaque niveau ε_i, le nombre d'objet (A) qui se trouvent dans l'état de mouvement correspondant *sans préciser quel objet est dans quel état*. Un état macroscopique de l'assemblée est ainsi déterminé par le tableau I ci-dessous étant entendu que le nombre total d'objets est fixé de même que l'énergie totale:

$$\sum_i n_i = N \tag{1}$$

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \tag{2}$$

Numéro du niveau	1	2...	i
Energie	ε_1	$\varepsilon_2 \ldots$	ε_i
Nombre d'occupation	n_1	$n_2 \ldots$	n_i

Tableau I

Il y a $N!$ permutations possibles des N objets de l'assemblée et $n_1!$ permutations indiscernables des n_1 objets qui sont sur le premier niveau ε_1, $n_2!$ permutations indiscernables des n_2 objets qui sont sur le deuxième niveau ε_2, etc. Le nombre des combinaisons distinctes des N objets entre tous les niveaux accessibles est donc (voir Annexe I):

$$w = \frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots n_i!} \tag{3}$$

La distribution la plus probable des N objets entre tous les niveaux d'énergie possibles est celle pour laquelle le nombre w des combinaisons distinctes est maximum. Il s'agit donc de trouver les valeurs des n_i qui rendent l'expression (3) maximum tout en respectant les conditions (1) et (2) imposées à priori. Si $\Delta n_1, \Delta n_2 \ldots \Delta n_i$ sont des accroissements des populations les plus probables $n_1, n_2 \ldots n_i$, il faut que:

$$\sum_i \Delta n_i \equiv 0 \tag{4a}$$

$$\sum_i \varepsilon_i \Delta n_i \equiv 0 \tag{4b}$$

$$\Delta \log w = -\sum_i \Delta \log (n_i!) \equiv 0 \tag{4c}$$

Comme le nombre total d'objets N est aussi grand que l'on veut, toutes les populations n_i sont macroscopiques tandis que les Δn_i sont de l'ordre de l'unité. On peut donc utiliser l'approximation de Stirling pour les factorielles et en particulier (voir Annexe II):

$$\Delta \log (n!) \simeq \Delta n \log n$$

On écrira ainsi, au lieu de (4*c*):

$$\sum_i \Delta n_i \log n_i \equiv 0 \tag{5}$$

Si les n_i sont les populations les plus probables, w est maximum et l'équation (5) doit être satisfaite *identiquement* pour toutes valeurs des Δn_i compatibles avec les équations (4.*a*) et (4.*b*). Pour que cela soit, il faut et il suffit que la relation linéaire (5) entre les Δn_i soit une combinaison linéaire des équations (4.*a*) et (4.*b*) (voir théorie des systèmes d'équations linéaires ou bien l'Annexe V). Il existe donc une identité:

$$\sum_i \Delta n_i \log n_i + \alpha \sum_i \Delta n_i + \beta \sum_i \varepsilon_i \Delta n_i \equiv 0 \tag{6}$$

où α et β sont deux constantes que nous déterminerons. L'identité (6) est d'ailleurs équivalente à N équations indépendantes, une pour chaque variable Δn_i:

$$\log n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

ou bien

$$n_i = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \tag{7}$$

Les coefficients numériques α et β déterminent le nombre total d'objets N et l'énergie totale E de l'assemblée. Inversement, on peut calculer α et β connaissant N et E. Ainsi de la relation:

$$\sum_i n_i = e^{-\alpha} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = N$$

on tire:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

d'où

$$n_i = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \tag{8}$$

Le calcul de β est un peu plus compliqué puisqu'il fait intervenir la valeur des niveaux d'énergie ε_i.

Exemple

Considérons par exemple un objet (A) ayant seulement deux niveaux d'énergie:

$$\varepsilon_1 = 0$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon$$

On aurait alors, d'après (2) et (8):

$$\frac{E}{N} = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$$

d'où

$$e^{-\beta\varepsilon} = \frac{E}{N\varepsilon - E}$$

Il va de soi que l'expression de β est plus compliquée dans le cas (général) d'un système quantique (A) ayant de nombreux niveaux d'énergie $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_i$. On introduit donc, pour la commodité de l'écriture, la *fonction de partition* Z de l'objet (A) en posant:

$$\boxed{Z = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \tag{9}$$

L'expression (8) s'écrit alors simplement:

$$n_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

D'autre part:

$$E = \sum_i n_i\varepsilon_i = \frac{N}{Z}\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \frac{N}{Z}\left(-\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)$$

ou encore:

$$\frac{E}{N} = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\log Z) = \bar{\varepsilon} \tag{10}$$

Cette dernière relation donne l'énergie moyenne $\bar{\varepsilon}$ d'un objet (A) de l'assemblée, en fonction de Z exclusivement. Ou bien inversement (10) détermine la valeur de β lorsque l'énergie moyenne $\bar{\varepsilon}$ est fixée.

Interprétation physique

Comme l'assemblée comprend un nombre extrêmement grand N d'objets (aussi grand que l'on veut), la population n_i d'un niveau ε_i est elle-même très grande et ne s'écarte relativement jamais beaucoup de sa valeur la

plus probable (les fluctuations sont négligeables en valeur relative comme on l'a montré au début de la section III). Tous les objets (A) étant *identiques*, on peut alors interpréter le rapport n_i/N comme la *probabilité* de trouver un objet (A) particulier au niveau ε_i:

$$P(\varepsilon_i) = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \tag{11}$$

Noter que:

$$\sum_i P(\varepsilon_i) = \frac{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} = 1$$

comme il se doit pour une probabilité correctement définie.
Toutes les propriétés macroscopiques d'un système ou d'un objet sont entièrement déterminées lorsque la probabilité $P(\varepsilon_i)$ est connue. Son énergie moyenne $\bar{\varepsilon}$ ou énergie interne est en particulier:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_i \varepsilon_i P(\varepsilon_i) = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

Nous verrons plus loin comment calculer d'autres grandeurs moyennes comme le moment magnétique moyen d'un atome paramagnétique, par exemple. En conclusion, la connaissance des $P(\varepsilon_i)$ équivaut à la connaissance de l'*état macroscopique* de l'assemblée d'objets (A).

1.2. Définition statistique de la température

Considérant maintenant un objet (AB) constitué de deux parties (A) et (B) interagissant faiblement, c'est-à-dire capables d'échanger de la chaleur. Soient alors:

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_i \ldots$$

les niveaux d'énergie de la partie (A) et

$$\varepsilon'_1, \varepsilon'_2 \ldots \varepsilon'_j \ldots$$

ceux de la partie (B). L'interaction faible de (A) et (B) ne change pas leurs états propres ni par conséquent leurs niveaux d'énergie respectifs. Dans ces conditions, l'objet (AB) considéré globalement peut avoir n'importe quelle énergie du spectre discret $(\varepsilon_i + \varepsilon'_j)$ correspondant à un état (i, j) spécifié par deux indices indépendants.

Considérons maintenant une assemblée de N objets (AB) interagissant faiblement entre eux et formant par conséquent un réservoir de chaleur (N aussi grand que l'on veut). La probabilité de trouver un objet (AB) particulier dans l'état (i, j) est d'après (11):

$$P(\varepsilon_i, \varepsilon'_j) = \frac{e^{-\beta'(\varepsilon_i + \varepsilon'_j)}}{\sum_i \sum_j e^{-\beta'(\varepsilon_i + \varepsilon'_j)}}$$

où β' est le coefficient de la combinaison linéaire (6) qui s'applique au réservoir de chaleur considéré. Ceci posé, on peut se demander quelle est la probabilité de trouver un objet (A) particulier au niveau d'énergie ε_i quel que soit l'état de la partie (B) qui lui est associée. Cette probabilité est la somme des probabilités détaillées $P(\varepsilon_i, \varepsilon'_j)$ pour toutes les valeurs possibles du spectre ε'_j, c'est-à-dire:

$$P(\varepsilon_i) = \frac{\sum_j e^{-\beta'(\varepsilon_i + \varepsilon'_j)}}{\sum_i \sum_j e^{-\beta'(\varepsilon_i + \varepsilon'_j)}} = \frac{e^{-\beta'\varepsilon_i} \sum_j e^{-\beta'\varepsilon'_j}}{\sum_i e^{-\beta'\varepsilon_i} \sum_j e^{-\beta'\varepsilon'_j}} = \frac{e^{-\beta'\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta'\varepsilon_i}} \qquad (12)$$

L'expression (12) donne la valeur des probabilités $P(\varepsilon_i)$ de trouver dans ses différents niveaux d'énergie $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_i$, un objet (A) en contact thermique (interaction faible) avec un certain réservoir de chaleur que nous appellerons réservoir I constitué par $(N-1)$ objets identiques (A) et N autres objets (B) complètement arbitraires. L'expression (12) définit donc *l'état* de l'objet (A) en *équilibre thermique* avec le réservoir I. Or (12) est au coefficient β' près, identique à l'expression (11) établie pour le même objet (A) en contact thermique avec un autre réservoir de chaleur (réservoir II) constitué uniquement d'un grand nombre d'objets (A). Si l'état de l'objet (A) en contact avec le réservoir I est le même que son état d'équilibre avec le réservoir II, la *température* de ces deux réservoirs est, par définition, la même. D'autre part, pour que les expressions (11) et (12) soient complètement identiques, il faut que:

$$\beta = \beta'$$

Nous trouvons donc que deux réservoirs distincts quelconques, ayant la même température, sont caractérisés par la même valeur du coefficient β. Par suite, le coefficient β ne doit dépendre que de la température et pas du tout de la nature du réservoir de chaleur en cause: β est une certaine *fonction universelle* de la température T.

Pour déterminer cette fonction universelle, il suffit de choisir un réservoir de chaleur particulier, assez simple pour que nous puissions calculer

complètement ses propriétés mécaniques. L'exemple du gaz parfait monoatomique s'impose évidemment. Considérons donc un système composé de particules identiques de masse m, enfermées dans une boîte cubique d'arête L (fig. 2). Nous avons vu dans la section I (Mécanique quantique) que les niveaux d'énergie d'une particule dans une telle boîte limitée par une barrière de potentiel infinie, forment un spectre discret:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(k^2+l^2+n^2) \tag{13}$$

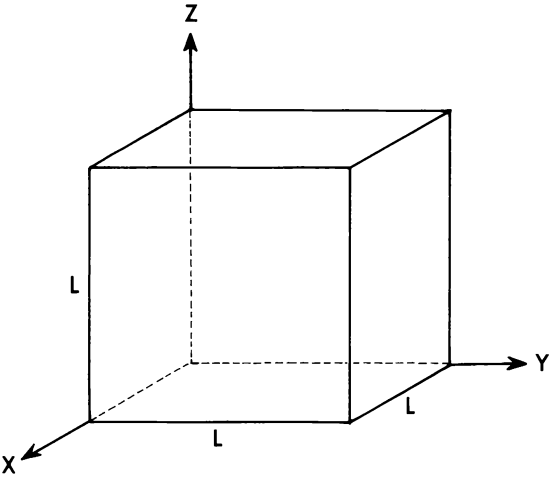


FIGURE 2

Puits de potentiel infini à trois dimensions dans une boîte cubique.

k, l, n étant trois indices qui prennent toutes les valeurs entières positives ($k = 1, 2, 3 \ldots$, etc.). On voit immédiatement que l'expression (13) se décompose en une somme de trois termes:

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_l + \varepsilon_n$$

avec

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2\pi^2k^2}{2mL^2}, \varepsilon_l = \ldots, \varepsilon_n = \ldots$$

La fonction de partition Z d'*une* particule se décompose par conséquent en un produit de trois facteurs (égaux):

$$Z = \sum_{k,\,l,\,n} e^{-\beta\varepsilon} = \left(\sum_k e^{-\beta\varepsilon_k}\right)\left(\sum_l e^{-\beta\varepsilon_l}\right)\left(\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}\right) \tag{14}$$

Il s'agit donc d'estimer une somme telle que:

$$Z_1 = \sum_k \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2k^2}{2mL^2}\right]$$

En comparant chaque terme de la somme à la fonction continue:

$$\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2x^2}{2mL^2}\right]$$

on voit (fig. 3) que la somme Z_1 est majorée et minorée par les deux intégrales suivantes:

$$\int_1^\infty \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2x^2}{2mL^2}\right]dx < Z_1 < \int_0^\infty id^o$$

Soit, en changeant la variable d'intégration:

$$\sqrt{\frac{2m}{\beta}}\frac{L}{\pi\hbar}\int_{\sqrt{\frac{\beta}{2m}}\frac{\pi\hbar}{L}}^\infty e^{-u^2}du < Z_1 < \sqrt{\frac{2m}{\beta}}\frac{L}{\pi\hbar}\int_0^\infty e^{-u^2}du$$

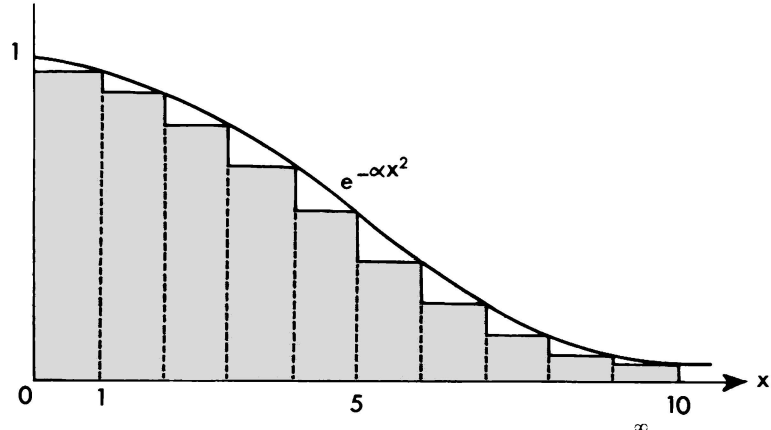


FIGURE 3

L'intégrale de la fonction $\exp(-\alpha x^2)$ entre 0 et l'infini majore la somme de la série $\sum_1^\infty \exp(-\alpha k^2)$ égale à l'aire hachurée.

Mais dans le cas qui nous intéresse, la boîte contenant un très grand nombre N de particules doit elle-même être très grande pour que le gaz soit parfait. Dans ce cas, le nombre:

$$\sqrt{\frac{\beta}{2m}}\frac{\pi\hbar}{L}$$

est extrêmement petit et tout à fait négligeable devant l'unité. Donc:

$$Z_1 \simeq \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \frac{L}{\pi\hbar} \times \text{constante}$$

Chaque facteur Z_1, Z_2 et Z_3 du produit (14) étant proportionnel à $\beta^{-1/2}$, la fonction de partition de la particule est:

$$Z = \beta^{-3/2} \times \text{constante}$$

On en déduit en utilisant (10):

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z = \frac{3}{2\beta}$$

Mais on a justement défini la température absolue en fonction de l'énergie cinétique moyenne d'une particule d'un gaz parfait par la relation:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

La relation universelle entre le coefficient β introduit plus haut et la température absolue est donc:

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}} \tag{15}$$

1.3. Distribution de Boltzmann

En rassemblant les équations (11) et (15) nous obtenons l'expression définitive de la *distribution de Boltzmann* ou probabilité de trouver un système matériel (A) quelconque en équilibre thermique avec un réservoir de chaleur de température T, dans l'état quantique d'énergie ε_i:

$$\boxed{P(\varepsilon_i) = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}} \tag{16}$$

Exemple d'application: paramagnétisme de spin

Cette loi donne lieu à une application particulièrement simple dans le cas d'un ensemble d'atomes de spin 1/2 placés dans un champ magnétique statique **B**. On sait (voir section II, paragraphe 2.4) qu'un moment magnétique μ égal à un magnéton de Bohr est associé au spin 1/2. Dans le champ **B**, un atome paramagnétique est donc susceptible d'occuper l'un des deux

états quantiques suivants (l'origine de l'échelle des énergies est prise égale à $-\mu B$).

Etat (1): spin parallèle à **B** . . énergie $\varepsilon_1 = -\mu B$

Etat (2): spin antiparallèle à **B** énergie $\varepsilon_2 = +\mu B$

Dans les sels paramagnétiques, les atomes dotés de moment magnétique sont suffisamment éloignés pour que leur interaction soit faible. Le sel contient donc une assemblée d'objets (atomes paramagnétiques) à deux niveaux d'énergie ε_1 et ε_2, en équilibre thermique avec un réservoir de chaleur (cristal + atmosphère ambiante) à la température T. La probabilité de trouver un atome particulier de cette assemblée dans l'état (1) est donc:

$$P(1) = \frac{e^{\mu B/kT}}{e^{\mu B/kT} + e^{-\mu B/kT}}$$

Tandis que la probabilité de le trouver dans l'état (2) est:

$$P(2) = \frac{e^{-\mu B/kT}}{e^{\mu B/kT} + e^{-\mu B/kT}}$$

Ces deux probabilités sont fonctions de la température et de l'intensité du champ statique B (fig. 4) par l'intermédiaire du paramètre:

$$x = \frac{\mu B}{kT}$$

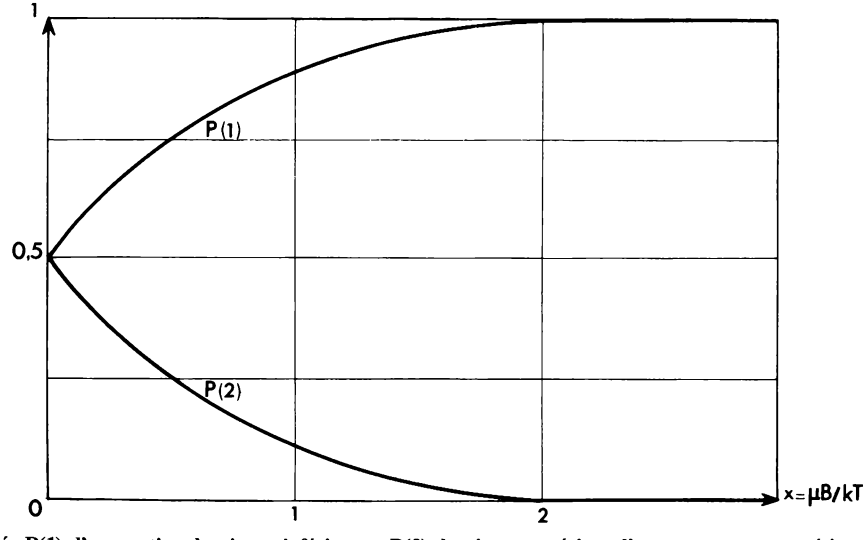


FIGURE 4

Probabilités P(1) d'occupation du niveau inférieur et P(2) du niveau supérieur d'un atome paramagnétique en fonction de la température T et du champ magnétique B.

Comme chaque atome paramagnétique a une probabilité plus grande de se trouver dans l'état (1) que dans l'état (2), la somme de tous les moments magnétiques de spin est positive, c'est-à-dire parallèle au champ statique **B**. Plus précisément le moment magnétique moyen $\bar{\mu}$ d'un atome particulier est:

$$\bar{\mu} = \mu P(1) + (-\mu)P(2) = \mu \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \mu \, thx$$

La magnétisation du sel paramagnétique est la résultante de tous les moments magnétiques. S'il y a N atomes paramagnétiques par unité de volume:

$$M = N\bar{\mu} = N\mu \, th\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \tag{17}$$

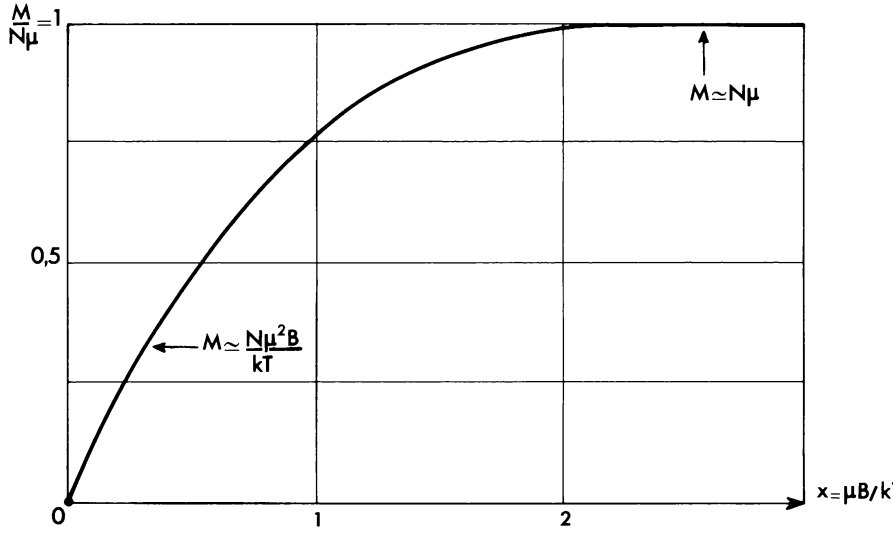


FIGURE 5

Magnétisation moyenne M d'un ensemble de N atomes paramagnétiques en fonction de B et T.

On a représenté ci-contre (fig. 5) la variation de la magnétisation du sel en fonction du paramètre $x = \mu B/kT$. On notera:

(a) la saturation du moment magnétique résultant lorsque $x >> 1$. A très basse température et dans un champ statique intense, tous les spins sont orientés parallèlement à **B** et (17) se réduit simplement à:

$$M = N\mu$$

(b) la magnétisation est approximativement proportionnelle au champ statique dans la limite $x<<1$, c'est-à-dire dans un champ magnétique faible.

$$M \simeq \frac{N\mu^2 B}{kT} = \chi B$$

Le moment magnétique μ d'un atome individuel étant très petit, on se trouve toujours dans ce cas $x<<1$ à la température ordinaire (en dehors des très basses températures). Le coefficient χ est appelé *susceptibilité magnétique* du sel. Ce coefficient est inversement proportionnel à la température absolue (*loi de Curie*).
On peut également calculer l'énergie interne d'une assemblée de N atomes paramagnétiques avec l'aide de (16):

$$U = N\bar{\varepsilon} = N[(-\mu B)P(1)+\mu B P(2)] = -N\mu B \, thx$$

soit encore (à une constante additive près):

$$U = -N\bar{\mu}B$$

Travail et chaleur 1.4.

Considérons par exemple un système de N particules identiques, ayant un spectre discret de niveaux d'énergie ε_1, $\varepsilon_2 \ldots \varepsilon_i$. L'énergie totale du système est par définition, l'énergie interne U:

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{18}$$

Au cours d'une transformation quelconque du système de particules, on trouve:

$$dU = \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i \tag{19}$$

L'accroissement de l'énergie interne se sépare donc naturellement en deux termes. Le premier terme $\sum_i n_i d\varepsilon_i$ correspond à une modification du système altérant les caracteristiques mécaniques et en particulier les niveaux d'énergie des états de mouvement possible. Dans le cas de particules enfermées dans une boîte carrée (voir paragraphe 1.2), on peut par exemple changer tous les niveaux d'énergie en opérant une *compression* qui diminue la dimension L de la boîte (éq. 13). Une altération des niveaux d'énergie de chaque objet d'un système macroscopique sans changer la population de ces niveaux correspond au travail d'une force extérieure ou *travail mécanique*.

Le second terme au contraire résulte uniquement d'un changement des populations respectives des divers niveaux sans autre altération. Nous avons vu que ce changement des populations peut résulter simplement d'une élévation de température du système. Le terme $\sum_i \varepsilon_i dn_i$ correspond effectivement au transfert d'une certaine *quantité de chaleur*.
La relation (19) est donc l'expression du premier principe de la thermodynamique:

$$dU = dW + dQ$$

où l'on doit identifier:

$$\begin{aligned} dW &\equiv \sum_i n_i d\varepsilon_i \\ dQ &\equiv \sum_i \varepsilon_i dn_i \end{aligned} \tag{20}$$

Fonctions d'état d'un système de particule

La fonction de partition Z d'un système de particules est par définition une fonction d'état qui ne dépend que de la température (paramètre β) et des caractéristiques dynamiques du mouvement d'*une particule* (niveaux d'énergie ε_i). Toute expression dérivant de Z est évidemment aussi une fonction d'état. Il en est ainsi par exemple pour l'énergie interne U. D'après l'équation (10) en effet:

$$U = N\bar{\varepsilon} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\log Z).$$

L'expression (19) de dU est donc la différentielle totale d'une fonction d'état. Au contraire, ni dW ni dQ ne sont séparément des différentielles totales exactes. Il est possible cependant de construire une différentielle totale exacte en multipliant dQ par le facteur β. En effet:

$$\beta dQ = \sum_i \beta \varepsilon_i dn_i \equiv d(\sum_i \beta n_i \varepsilon_i) - \sum_i n_i d(\beta \varepsilon_i) \tag{21}$$

Le premier terme de cette somme est simplement la différentielle de βU. Le second terme peut être écrit en utilisant (9):

$$-\sum_i n_i d(\beta \varepsilon_i) = -\frac{N}{Z} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} d(\beta \varepsilon_i) = \frac{N}{Z} dZ$$

Finalement:

$$\beta dQ = d(\beta U) + N\, d(\log Z)$$

βdQ est effectivement la différentielle totale d'une nouvelle fonction d'état égale à un facteur près à l'*entropie* du système:

$$dS = \frac{dQ}{T} = d\left(\frac{U}{T}\right) + Nk\, d(\log Z)$$

D'où

$$S = \frac{U}{T} + Nk \log Z + \text{constante} \tag{22}$$

1.5. Définition statistique de l'entropie

Nous sommes maintenant en mesure de comprendre la signification fondamentale de l'entropie d'un système matériel dans un certain état macroscopique. L'entropie est simplement une *mesure du nombre de configurations* ou d'états microscopiques accessibles (contenus) dans un état macroscopique donné. On pose, par définition:

$$\boxed{S = k \log w} \tag{23}$$

w étant le nombre des configurations distinctes ou combinaisons des N objets entre tous les niveaux permis (éq . 3). Cette définition s'applique à n'importe quelle assemblée d'objets en équilibre ou non.
Un système matériel macroscopique est en équilibre lorsque le nombre w est maximum, c'est-à-dire lorsque les nombres d'occupation n_i correspondent à la distribution la plus probable spécifiée par (8). Ainsi la condition nécessaire et suffisante pour qu'un système macroscopique soit en équilibre est que son entropie, c'est-à-dire le nombre de configurations accessibles w soient maximum:

$$w = w_{max}$$

On vérifie aisément que la définition (23) de l'entropie coïncide avec la définition classique (22) pour un système de particules *en équilibre*. On peut écrire en effet, en utilisant (3), (9) et la formule de Stirling:

$$\begin{aligned}
\log w_{max} &\simeq N \log N - N - \sum_i (n_i \log n_i - n_i) \\
&= N \log N - \sum_i n_i \log n_i \\
&= N \log N - \sum_i n_i \log \frac{N}{Z} + \beta \sum_i n_i \varepsilon_i \\
&= N \log Z + \beta U
\end{aligned}$$

Et par suite:

$$k \log w_{max} = \frac{U}{T} + Nk \log Z$$

L'entropie est une fonction d'état propre à la description statistique que nous avons adoptée pour les systèmes macroscopiques. On a vu en effet dans le cours de Mécanique (également vrai en Mécanique Quantique) que l'expression complète de l'énergie d'un système de particules en fonction de toutes les variables x_i, $\dot{x}_i$ est suffisante pour décrire entièrement le mouvement de toutes les particules. En mécanique statistique, au contraire, on a renoncé à cette description complète et on s'est limité à une description statistique donnant des valeurs moyennes caractéristiques d'un état macroscopique qui recouvre en fait, un nombre immense d'états de mouvement distincts à l'échelle microscopique. En raison de ces simplifications, il est possible de décrire l'état macroscopique d'un système avec deux fonctions d'état très simples: une mesure de l'*énergie moyenne des particules* (énergie interne U) et une *mesure du désordre* de l'ensemble des particules (entropie S).

On conçoit donc qu'il soit possible de développer l'ensemble de la théorie thermodynamique des corps macroscopiques en partant uniquement des définitions de l'énergie totale (2) et de l'entropie (23) d'un système quelconque. Ce développement est l'objet de la Mécanique Statistique. Mais ceci est un exercice abstrait et trop délicat pour un premier contact avec la Physique de la Matière. On pourra y revenir plus tard au cours du second et du troisième cycle des études de Physique.

Exemple: entropie d'un ensemble d'atomes paramagnétiques.

Pour illustrer cette nouvelle définition de l'entropie on peut calculer par exemple l'entropie d'un système de N atomes paramagnétiques de spin $\frac{1}{2}$ dans un champ magnétique $\mathbf{B}$ et à la température T. Chaque atome peut se trouver dans l'un des deux états de spin $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ et d'énergie $\varepsilon_1 = -\mu B$ et $\varepsilon_2 = \mu B$, respectivement. A l'équilibre on a:

$$w_{max} = \frac{N!}{n_1!\, n_2!}$$

avec:

$$n_1 = \frac{N}{Z} e^x = \frac{N e^x}{e^x + e^{-x}}, \quad n_2 = \frac{N}{Z} e^{-x} = \frac{N e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

en introduisant le paramètre x:

$$x = \frac{\mu B}{kT}$$

Par suite:

$$\begin{aligned} \log w_{max} &\simeq N \log N - n_1 \log n_1 - n_2 \log n_2 \\ &= N \log Z + x(n_2 - n_1) \\ &= N \log \left[e^x + e^{-x}\right] + \beta N \mu B \left[\frac{e^{-x} - e^x}{e^x + e^{-x}}\right] \end{aligned}$$

Et finalement (fig. 6):

$$S = k \log w_{max} = Nk[\log (2\, chx) - x\, thx] \tag{24}$$

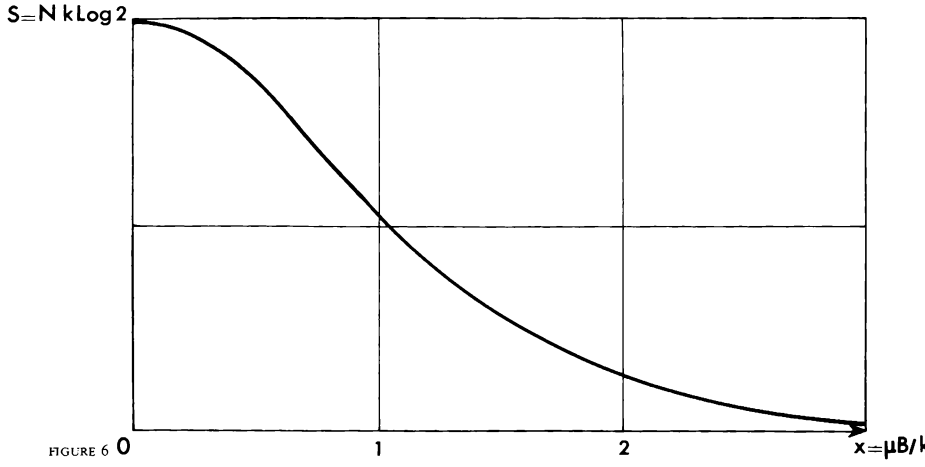


FIGURE 6

Entropie S d'un ensemble de N atomes paramagnétiques en fonction de B et T.

(a) limite $T \to \infty$

Chaque atome a une change égale de se trouver dans l'un ou l'autre état de spin $+{}^1/_2$ ou $-{}^1/_2$ puisque l'écart d'énergie $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 2\mu B$ est négligeable devant kT. Il y a donc 2^N états distincts accessibles et:

$$S = Nk \log 2$$

Effectivement, on montrera aisément que, dans la limite $x \to 0$:

$$x\, thx \to 0$$

$$2\, chx \to 2$$

(b) limite $T \to 0$

Dans ce cas, l'écart $2\mu B$ entre les deux niveaux est beaucoup plus grand que kT et il n'y a pratiquement aucun atome au niveau supérieur ε_2. Il n'y a donc qu'*un seul* état accessible, l'état d'énergie la plus basse ou *état de base* du système. Ainsi w_{max} tend vers 1 et l'entropie S vers zéro. On peut aussi bien trouver ce résultat en faisant simplement tendre x vers l'infini dans l'expression (24). En effet ($x \to \infty$):

$$\log (2\, chx) = \log [e^x(1+e^{-2x})] \simeq x + O(e^{-2x})$$

$$x\, thx = x \frac{1-e^{-2x}}{1+e^{-2x}} \simeq x + O(e^{-2x})$$

et par suite:

$$S \simeq O(e^{-2x}) \to 0$$

2. Approximation classique de la mécanique statistique

Nature de l'approximation 2.1.

Le raisonnement que nous avons développé au chapitre précédent est fondamentalement lié à la notion *d'états quantiques* (niveaux d'énergie discrets) et à la possibilité de dénombrer les objets qui se trouvent à un moment donné dans un état particulier. Mais nous avons vu dans la section «Mécanique Quantique» qu'il est parfois possible, sous certaines conditions, de remplacer la théorie rigoureuse (quantique) du mouvement d'une particule par une approximation «classique» dont les lois sont celles de la dynamique classique newtonienne. Nous nous proposons de voir comment et dans quelles conditions une approximation semblable pourrait être appliquée à la dynamique d'un système macroscopique de particules.
La mécanique classique diffère de la mécanique ondulatoire (quantique) par deux aspects essentiels:

(a) la variation continue de l'énergie ε d'une particule ou d'un objet matériel quelconque au lieu d'un spectre discret de niveaux d'énergie (discontinus);

(b) la possibilité de spécifier complètement la trajectoire de toutes les particules d'un système si on connaît, à un instant donné, les positions $\mathbf{q}_i$ et les quantités de mouvement $\mathbf{p}_i$ de toutes les particules. (Noter l'usage du symbole q pour désigner n'importe quelle variable de position aussi bien pour un mouvement de translation, de rotation...

Envisageons pour commencer le cas le plus simple d'une molécule se déplaçant le long d'un axe Ox seulement, c'est-à-dire, dotée d'un *seul degré de liberté* (définition). Le mouvement de cette particule est entièrement déterminé si l'on connaît:

- la position de cette particule $q = x$ et sa quantité de mouvement $p = m\dot{x}$ à un instant donné;
- le champ de force dans lequel la particule se déplace ou, ce qui revient au même, l'expression de son énergie ε en fonction de la position q et de la quantité de mouvement p. Par exemple, pour une particule libre (pas de force):

$$\varepsilon(p, q) = \frac{p^2}{2m}$$

A chaque couple de valeurs p_i, q_i correspond une valeur de l'énergie $\varepsilon(p_i, q_i)$. On voit que les variables continues p et q jouent ici le rôle de l'indice i qui a servi, au chapitre précédent, à numéroter les niveaux d'énergie ε_i de la particule ou d'une façon générale, de tout objet matériel. Ici, une difficulté

à première vue insoluble: les «indices» p et q sont des variables continues et peuvent spécifier une infinité *non dénombrable* d'états distincts. Il n'est donc pas question de les compter. Cette difficulté fondamentale est surmontée grâce à la mécanique quantique. On imaginera d'abord de partager le plan p, q ou *espace de phase* du mouvement (fig. 7) en éléments très petits:

$$\delta p \cdot \delta q = a \tag{24}$$

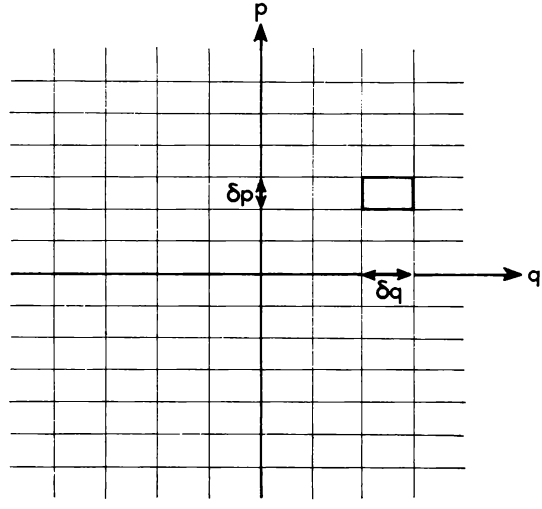


FIGURE 7

L'espace de phase p,q du mouvement d'une particule est partagé en éléments $\delta p.\delta q$ au moins égaux à $\hbar$ (principe d'incertitude de Heisenberg).

Peut-on rendre ces éléments aussi petits que l'on veut? Absolument pas, puisque le principe d'incertitude de Heisenberg impose une limite à la précision avec laquelle on peut connaître, à un instant donné, la position q et la quantité de mouvement p d'une particule:

$$\delta p \cdot \delta q \gtrsim \hbar \tag{25}$$

L'espace de phase n'est continu qu'en apparence: comme une photographie, cet espace a un «grain» dont la dimension est fixée par (25). Il n'y a donc aucun paradoxe à supposer cet espace partagé en une infinité dénombrable d'éléments de volume $\delta p \cdot \delta q$ définissant chacun un seul état de mouvement possible de la particule. Finalement, nous sommes ramenés au cas d'un système quantique avec deux indices discrets q_i et p_i au lieu d'un seul. Selon la distribution de Boltzmann, chacun de ces états est affecté d'une probabilité:

$$\delta P(q_i, p_i) = K e^{-\beta \varepsilon(p_i, q_i)}$$

K étant une constante dépendant de la dimension (24) des «grains» de l'espace de phase.
L'énergie est une fonction $\varepsilon(p, q)$ des deux variables p et q. Soit maintenant:

$$d\Omega = dp \cdot dq \tag{26}$$

un élément de l'espace de phase à l'intérieur duquel l'énergie varie seulement d'une façon infinitésimale. Pour un système accessible à l'approximation classique, les «grains» de l'espace de phase sont si petits qu'un élément $d\Omega$ peut en contenir un très grand nombre, proportionnellement à son étendue $dpdq$. Tous ces «grains» représentent des mouvements distincts mais ayant tous la même énergie, à une variation infinitésimale près. La probabilité que le mouvement soit spécifié par des valeurs p et q comprises dans l'élément $d\Omega$ de l'espace de phase est donc:

$$P(q, p)d\Omega = Ce^{-\beta\varepsilon(p, q)}dpdq \tag{27}$$

où C est une autre constante qui ne dépend plus de l'étendue arbitraire des «grains» puisque la probabilité $P(q,p)$ satisfait, par définition, la condition de normalisation:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dpP(q, p) = 1 \tag{28}$$

Cette relation définit sans ambiguité la constante C de (27). Ainsi est justifiée à postériori la méthode consistant à quantifier arbitrairement l'ensemble des mouvements possibles de la particule le long de Ox: le quantum (24) fixé arbitrairement n'apparaît plus dans le résultat final (28).
On généralisera aisément ce raisonnement et les équations (26), (27), (28) au cas d'un système à plusieurs degrés de liberté. Une particule libre de se mouvoir dans l'espace aura, par exemple, trois degrés de liberté de translation correspondant aux variables:

$$\begin{aligned} q_1 &= x \\ q_2 &= y \\ q_3 &= z \\ p_1 &= m\dot{x} \\ p_2 &= m\dot{y} \\ p_3 &= m\dot{z} \end{aligned}$$

L'espace de phase du mouvement aura alors 6 dimensions et on écrira:

$$\boxed{P(q_1 \ldots q_3 p_1 \ldots p_3)d\Omega = Ce^{-\beta\varepsilon}dq_1dq_2dq_3dp_1dp_2dp_3} \tag{29}$$

Ceci est la *distribution de Maxwell* qui constitue l'approximation classique de la distribution de Boltzmann pour un ensemble de particules libres dans une grande boîte.

2.2. Conditions de validité de l'approximation classique

Que faut-il pour que le raisonnement précédent soit applicable à un système de particules?

(a) Une première condition *nécessaire* est que les niveaux d'énergie ε_i de l'objet (A) soient suffisamment serrés pour que l'on puisse considérer l'énergie comme une variable continue dans le facteur $\exp(-\varepsilon/kT)$.

Pour cela il faut que l'intervalle $\Delta\varepsilon$ de deux niveaux successifs soit très inférieur à l'énergie moyenne kT d'une particule. L'approximation classique n'est donc jamais applicable à très basse température; au voisinage du zéro absolu, la quantification des niveaux d'énergie se manifeste nécessairement. Nous retiendrons ainsi une première condition nécessaire:

$$kT \gg \Delta\varepsilon \tag{30}$$

Lorsque (30) est satisfaite, il est permis de grouper tous les niveaux compris dans une intervalle $\delta\varepsilon$ (fig. 8) avec le même facteur exponentiel $\exp(-\varepsilon/kT)$ pour calculer la fonction de partition par exemple.

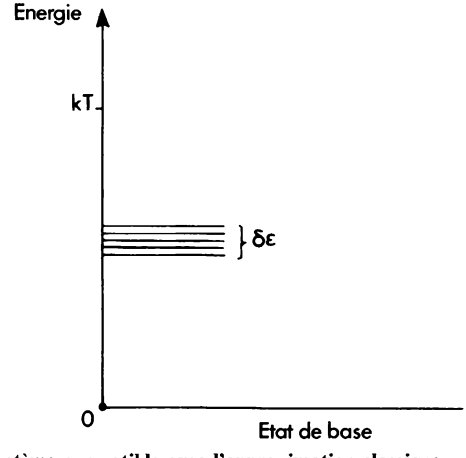


FIGURE 8

Niveaux d'énergie d'un système compatible avec l'approximation classique.

(b) Mais ceci n'est pas tout. Il faut encore pouvoir dénombrer les permutations des N particules entre les différents états de mouvement accessibles et pour cela il faut que les particules soient bien distinctes les unes des autres.

Or il est impossible (principe d'incertitude de Heisenberg) de localiser une particule avec une incertitude inférieure à la longueur d'onde de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Notre statistique n'est donc valide que si l'espacement moyen des particules du système est sensiblement plus grand que leur longueur d'onde moyenne. Soit:

$$\bar{p} \cdot \bar{d} \gg h \tag{31}$$

L'approximation classique ne s'applique donc pas aux systèmes trop compacts ($\bar{d}$ trop petit) ou trop froids ($\bar{p}$ trop petit).
Pour fixer les idées, nous allons examiner successivement deux exemples pratiques et calculer l'ordre de grandeur des quantités qui apparaissent dans (30) et (31).

Exemple I — Hélium dans les conditions normales

Les niveaux d'énergie d'un atome d'hélium dans une boîte cubique d'arête L sont données par l'expression:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(k^2 + l^2 + n^2)$$

où k, l, n sont des indices entiers. Pour estimer l'ordre de grandeur de k, l ou n, écrivons que l'énergie moyenne d'un atome est $3kT/2$ soit:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}\overline{(k^2 + l^2 + n^2)} = \frac{3}{2}kT$$

ou bien:

$$\overline{k^2} \simeq \frac{mL^2 kT}{\pi^2 \hbar^2}$$

Pour un échantillon de 1 cm^3 à la température ordinaire, par exemple, on aurait

$$m = \text{masse d'un atome He} = 6{,}7 \times 10^{-27}\,\text{kg}$$
$$L \simeq 1\,\text{cm}$$
$$T \simeq 300^\circ\,\text{K}$$

soit:

$$\bar{k} \simeq 10^8$$

La différence $\Delta\varepsilon$ entre un niveau d'énergie d'un atome et le niveau suivant correspond à un accroissement d'une unité de k, l ou n, soit:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\varepsilon}} \simeq \frac{2\Delta k}{\bar{k}} \simeq 10^{-8}$$

La première condition (30) est donc *très largement* satisfaite. Examinons maintenant la seconde condition. La quantité de mouvement d'un atome est peu différente de:

$$\bar{p} \simeq \sqrt{2m\bar{\varepsilon}} = \sqrt{3mkT}$$

donc approximativement:

$$\bar{\lambda} \simeq \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \simeq 0{,}7 \times 10^{-10}\text{m} = 0{,}7\ \text{Å}$$

D'autre part, dans les conditions normales, $N = 6 \times 10^{23}$ atomes sont répartis d'une façon homogène dans le volume moléculaire $V = 22{,}4$ litres. La distance de deux atomes voisins est donc généralement de l'ordre de:

$$\bar{d} \simeq \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \simeq 3{,}3 \times 10^{-9}\ \text{m} = 33\ \text{Å}$$

L'espacement des atomes est dans ces conditions nettement plus grand que leur longueur d'onde. Mais la marge n'est pas très importante. On devine ici que la seconde condition (31) est plus restrictive que la première.

Exemple II — Electrons de conduction dans un métal

Considérons pour être simple, un conducteur métallique monovalent comme le cuivre dont chaque atome libère un électron de conduction. La densité des électrons de conduction est la même que celle des atomes et leur espacement moyen $\bar{d}$ est égal à la distance de deux atomes voisins, soit:

$$\bar{d} \simeq 2\ \text{Å}$$

D'autre part, les électrons de conduction se comportent en première approximation, comme un gaz de particules libres à la même température que le métal. On a par suite:

$$m_e = \text{masse d'un électron} = 9 \times 10^{-31}\ \text{kg}$$

$$T \simeq 300^\circ\ \text{K}$$

$$\bar{\lambda} \simeq \frac{h}{\sqrt{3m_e kT}} \simeq 4 \times 10^{-9}\ \text{m} = 40\ \text{Å}$$

Les électrons de conduction d'un solide ne peuvent, en aucun cas, être considérés comme une assemblée de particules classiques interagissant faiblement: il faut en principe traiter l'ensemble des électrons comme un seul système quantique à $3N$ degrés de liberté.

2.3. Distribution de Maxwell pour un gaz parfait

L'énergie d'une particule d'un gaz parfait ne dépend, par définition, que de la quantité de mouvement **p**:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

Par suite, la distribution (29) des particules entre les différents états de mouvement possibles ne dépend que de leur vitesse **v** et pas de leur position. Il existe donc une certaine distribution des vitesses indépendante de la position des particules (gaz homogène) ayant la forme (29):

$$nf(v)dv_x dv_y dv_z = nCe^{-\beta p^2/2m} dv_x dv_y dv_z$$

On a introduit ici le nombre de particules n par unité de volume de façon à normaliser la fonction de distribution $f(v)$ à l'unité:

$$\int\int\int f(v)dv_x dv_y dv_z = 1 \tag{32}$$

Cette condition de normalisation détermine la constante C. On calculera aisément l'intégrale triple (32) en la décomposant en trois facteurs:

$$\int\int\int f(v)dv_x dv_y dv_z = C\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta m v_x^2/2} dv_x\right)\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta m v_y^2/2} dv_y\right)\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta m v_z^2/2} dv_z\right)$$

Soit, avec un changement de variable évident:

$$\int\int\int f(v)dv_x dv_y dv_z = C\left(\frac{2}{\beta m}\right)^{3/2}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} du\right)^3 = C\left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{3/2}$$

(pour calculer la valeur de l'intégrale définie, consulter l'Annexe IV). Finalement, on obtient la distribution de Maxwell des vitesses dans un gaz parfait (fig. 9):

$$f(v) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta m v^2/2} \tag{33}$$

Conformément à l'hypothèse faite dans le chapitre «Théorie cinétique des gaz», cette distribution ne dépend que du module de la vitesse.

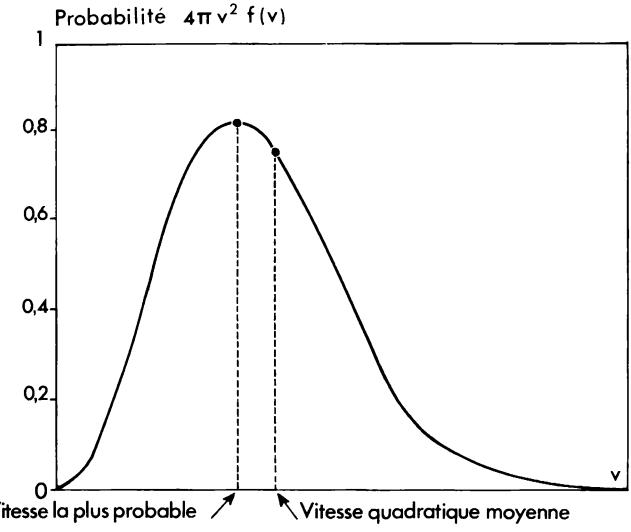


FIGURE 9
Distribution de Maxwell du module des vitesses.

Vitesse quadratique moyenne

On peut retrouver la valeur de la vitesse quadratique moyenne en calculant directement:

$$\overline{v^2} = \int\int\int v^2 f(v) dv_x dv_y dv_z$$

Nous commençons d'abord par:

$$\overline{v_x^2} = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\beta m v_x^2/2} dv_x\right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta m v_y^2/2} dv_y\right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta m v_z^2/2} dv_z\right)$$

Un changement de variables donne:

$$\overline{v_x^2} = \frac{2}{\beta m} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-u^2} du\right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v^2} dv\right)^2$$

La première intégrale définie vaut $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ la seconde $\sqrt{\pi}$ (Annexe IV). Par suite:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{\beta m}$$

ou encore:

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

On retrouve bien le résultat attendu:

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m(\overline{v_x^2}+\overline{v_y^2}+\overline{v_z^2}) = \frac{3}{2}kT$$

Gaz parfait dans un champ de force

On peut généraliser la distribution de Maxwell (33) au cas où les particules sont soumises à une force dérivant d'un potentiel, leur poids par exemple. Dans ce cas, l'énergie d'une particule est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle gravitionnelle:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + mgz$$

La distribution spatiale des particules n'est plus homogène puisque la probabilité de trouver une particule à une altitude donnée, quelle que soit sa vitesse, est proportionnelle à:

$$n(z) = n_0 e^{-\beta mgz}$$

Si β est constant (atmosphère isotherme), la densité diminue exponentiellement comme:

$$n(z) = n_0 e^{-z/H},\ H = \frac{1}{\beta mg} = \frac{kT}{mg}$$

Comparer au paragraphe 3.5 de la Théorie Cinétique des gaz.

2.4. Théorème de l'équipartition de l'énergie

Soit un objet (A) à N degrés de liberté, auquel l'approximation classique est applicable. L'énergie d'un tel objet est, d'une façon tout-à-fait générale, une fonction des $2N$ variables $q_1, q_2 \ldots q_N, p_1, p_2 \ldots p_N$ qui définissent le mouvement de (A) à un instant donné, soit:

$$\varepsilon = E(p_1 \ldots p_N, q_1 \ldots q_N) \tag{34}$$

La distribution d'une assemblée d'objets (A) dans l'espace de phase à $2N$ dimensions $q_1 \ldots q_N p_1 \ldots p_N$ est, suivant une analogie évidente avec (29), donnée par:

$$P(q_1 \ldots q_N, p_1 \ldots p_N) = Ce^{-\beta E} dq_1 \ldots dq_N, dp_1 \ldots dp_N$$

Supposons en outre que l'énergie (34) d'un objet (A) puisse être séparée en deux parties:

$$E = \varepsilon(p_k) + E'(p_1 \ldots p_{k-1} p_{k+1} \ldots p_N, q_1 \ldots q_N) \tag{35}$$

Le premier terme qui ne dépend que d'*une seule variable* p_k représente l'énergie d'un degré de liberté, par exemple l'énergie de translation suivant une direction Ox. Le terme restant E' peut dépendre indifféremment de toutes les autres variables sauf p_k. Quelle est dans ces conditions la valeur moyenne $\overline{\varepsilon_k}$ de l'énergie associée au k^{e} degré de liberté mis en évidence dans l'expression (35)? Par définition:

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{\int\int \dots \int \varepsilon(p_k) e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N}{\int\int \dots \int e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N}$$

Cette expression compliquée se simplifie considérablement si on remplace l'énergie E par son expression (35). En effet:

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(p_k) e^{-\beta\varepsilon(p_k)} dp_k \int\int \dots \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_{k-1} dp_{k+1} \dots dp_N}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon(p_k)} dp_k \int\int \dots \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_{k-1} dp_{k+1} \dots dp_N}$$

soit simplement:

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(p_k) e^{-\beta\varepsilon(p_k)} dp_k}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon(p_k)} dp_k} \tag{36}$$

On remarque la similitude de (36) avec la définition de l'énergie moyenne dans le chapitre précédent:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

On peut aussi écrire (36) sous la forme:

$$\overline{\varepsilon_k} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon(p_k)} dp_k\right)$$

Si $\varepsilon(p_k)$ *est une expression quadratique* de la variable p_k on obtient sans même calculer l'intégrale:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon} dp_k = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a p_k^2} dp_k = \left(\frac{1}{\beta}\right)^{1/2} \times \text{constante}$$

et par conséquent:

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT$$

Ce résultat absolument essentiel constitue le théorème de l'équipartition de l'énergie.

Théorème: Si on peut décomposer l'expression de l'énergie $E(p_k, q_k)$ d'un objet quelconque en une somme de *termes quadratiques* ap_k^2 ou bq_k^2 représentant chacun un degré de liberté du mouvement, l'énergie moyenne attachée à chacun de ces degrés de liberté est $^1/_2\, kT$.

Remarque importante: l'équipartition de l'énergie entre les différents degrés de liberté d'un objet est une propriété de l'approximation *classique* exclusivement.

Exemples:

(a) gaz parfait monoatomique: un atome possède trois degrés de liberté correspondant à son mouvement de translation:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

d'où:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

(b) assemblée d'oscillateurs harmoniques à une dimension. L'énergie d'un oscillateur harmonique est la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique (cours de mécanique):

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} Kq^2$$

Un tel oscillateur a donc *deux* degrés de liberté et une énergie moyenne:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\overline{p^2}}{2m} + \frac{\overline{Kq^2}}{2} = kT$$

2.5. Chaleur spécifique des solides

Un solide est un assemblage régulier d'atomes. Chaque atome a une position d'équilibre bien déterminée autour de laquelle il peut vibrer dans trois directions Ox, Oy et Oz (fig. 10). Nous supposerons que chaque atome peut vibrer individuellement sans perturber sensiblement la position des atomes voisins. Si l'approximation classique de la Mécanique statistique est applicable à un tel système, un atome-gramme d'un solide quelconque est une assemblée de N oscillateurs harmoniques quasi-indépendants et possédant chacun *six* degrés de liberté (2 degrés de liberté par direction de vibration). D'après le théorème de l'équipartition (37), l'énergie moyenne d'un oscillateur est:

$$\bar{\varepsilon} = 3kT$$

et l'énergie interne d'un atome-gramme de solide est:

$$U = N\bar{\varepsilon} = 3NkT$$

Par suite, la chaleur spécifique d'un atome-gramme serait:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk = 3R$$

soit environ 6 cal $(°C)^{-1}$. Ceci est presque exactement la valeur trouvée empiriquement (loi de Dulong et Petit). Nous concluons que l'approximation classique s'applique effectivement aux atomes d'un solide à une *température suffisamment élevée.*

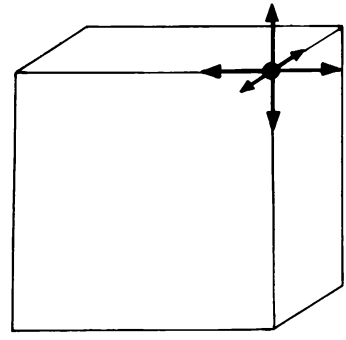


FIGURE 10

Chaque atome d'un cristal vibre dans trois directions perpendiculaires.

Mais il n'en est pas ainsi aux températures basses comme le prouvent les résultats expérimentaux (fig. 11). Il faut donc revenir à un modèle quantique où les trois vibrations d'un atome (suivant les trois axes Ox, Oy et Oz) sont traités comme autant d'oscillateurs harmoniques indépendants. La théorie quantique d'un oscillateur harmonique donne une suite infinie de niveaux d'énergie discrets équidistants:

$$\varepsilon_n = n\hbar\omega \tag{38}$$

n étant un indice qui prend toutes les valeurs entières positives ou nulle (état de base $\varepsilon_0 = 0$); ω est la fréquence de l'oscillateur classique correspondant, d'autant plus haute que l'atome est léger ou que les forces de rappel sont grandes (rigidité). A basse température, kT a le même ordre de grandeur que $\hbar\omega$ et l'approximation classique est en défaut, en même temps que la «loi» de Dulong et Petit. Suivant les spécifications du chapitre précédent, on commencera par écrire la fonction de partition:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = 1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \ldots e^{-n\beta\hbar\omega} \ldots$$

On reconnaît ici une série géométrique:

$$1+u+u^2+\ldots u^n+\ldots = \frac{1}{1-u}$$

La fonction de partition d'un oscillateur est donc:

$$Z = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{1-e^{-x}}$$

en introduisant une nouvelle variable sans dimension:

$$x = \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

Maintenant l'énergie moyenne d'un oscillateur est:

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\log Z) = -\hbar\omega\frac{d}{dx}\log\left(\frac{1}{1-e^{-x}}\right) = \frac{\hbar\omega}{e^x-1}$$

L'énergie interne d'un atome-gramme du solide est l'énergie de $3N$ oscillateurs tels que celui-ci:

$$U = 3N\bar{\varepsilon}$$

Enfin, la chaleur spécifique de la substance est, par définition:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\hbar\omega}{kT^2}\frac{d}{dx}\left(\frac{3N\hbar\omega}{e^x-1}\right)$$

$$= 3Nk\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2} \tag{39}$$

Lorsque T est très grand, x est presque nul et on retrouve effectivement la valeur classique (l'étudiant montrera que l'expression (39) tend vers $3Nk$ lorsque $x\to 0$). Par contre, la chaleur spécifique tend vers zéro lorsque la variable x tend vers l'infini ($T\to 0$), comme le montre l'expérience (fig. 11). En outre, nous trouvons que les chaleurs spécifiques des solides varient toutes suivant la même loi universelle (39) si on exprime la température sous une forme non dimensionnelle T/Θ_D en introduisant la température de Debye définie par:

$$k\Theta_D = \hbar\omega$$

Cette théorie proposée initialement par Einstein n'est pas absolument exacte aux très basses températures. Cela tient au fait que les atomes d'un solide ne vibrent pas individuellement mais plutôt collectivement comme dans une onde acoustique (voir le cours de Mécanique de première année, chaîne d'oscillateurs couplés). Le spectre des niveaux d'énergie du solide n'est donc pas aussi simple que le spectre (38) postulé par Einstein. La

correction nécessaire a été apportée par Debye avec un succès pratiquement parfait.

On aperçoit ici la puissance de l'outil que constitue l'analyse thermique des substances matérielles. La variation de la chaleur spécifique d'une substance solide en fonction de la température renseigne en effet sur le spectre des états excités de la substance, tout comme la spectroscopie des raies renseigne sur les niveaux d'énergie des atomes isolés.

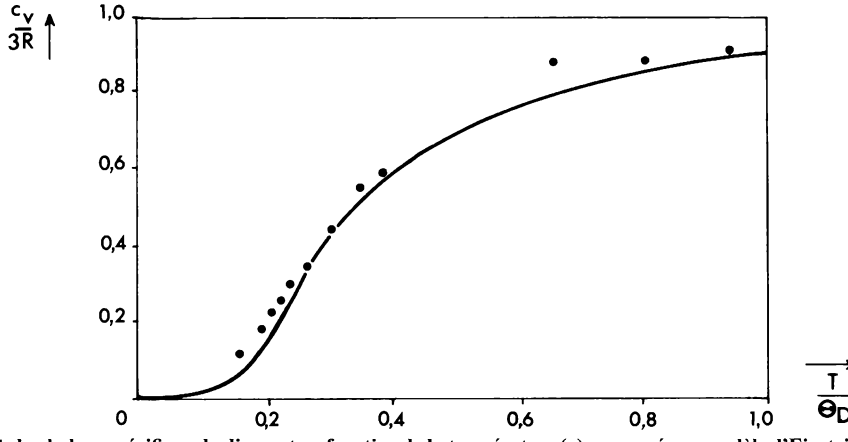


FIGURE 11

Variation de la chaleur spécifique du diamant en fonction de la température (•) comparée au modèle d'Einstein (trait plein).

2.6. Chaleur spécifique des gaz polyatomiques

Une molécule quelconque non déformable est un corps matériel à six degrés de liberté, à savoir trois degrés de liberté de translation (p_x, p_y, p_z) et trois degrés de liberté de rotation (J_x, J_y, J_z). Tout comme le mouvement de translation ou de vibration, le mouvement de rotation d'une particule est évidemment quantifié. La théorie quantique du rotateur sphérique donne des niveaux d'énergie:

$$\varepsilon_J = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} \tag{40}$$

où I est le moment d'inertie de la molécule autour de l'axe de rotation envisagé et J est un indice entier positif.

Pour une molécule compliquée (exemple: NH_3, H_2O), les trois moments d'inertie I_x, I_y et I_z autour d'axes rectangulaires sont sensiblement égaux et relativement grands. Par suite, l'écart $\Delta\varepsilon_J$ de deux niveaux de rotation successifs est relativement petit et très inférieur à kT, à la température ordinaire. L'approximation classique s'applique alors et chacun des trois degrés de liberté de rotation à une énergie moyenne $^1/_2kT$ (théorème de

l'équipartition de l'énergie) de même que les trois degrés de liberté de translation. L'énergie moyenne d'une telle molécule est donc:

$$\bar{\varepsilon} = 3kT$$

soit pour une molécule-gramme de gaz:

$$U = 3NkT = 3RT$$
$$c_v = 3R$$

Mais il n'en est pas ainsi aux très basses températures. Il se produit un phénomène semblable à celui observé dans les solides. Lorsque kT est de l'ordre de grandeur de l'écart $\Delta\varepsilon_J$ des niveaux de rotation, il n'y a plus assez d'énergie pour exciter la rotation de la molécule et la rotation est effectivement *gelée*. Il en résulte que la chaleur spécifique d'un gaz polyatomique (fig. 12) retourne à la valeur

$$c_v = \frac{3}{2} R$$

d'un gaz monoatomique (pas de rotation).

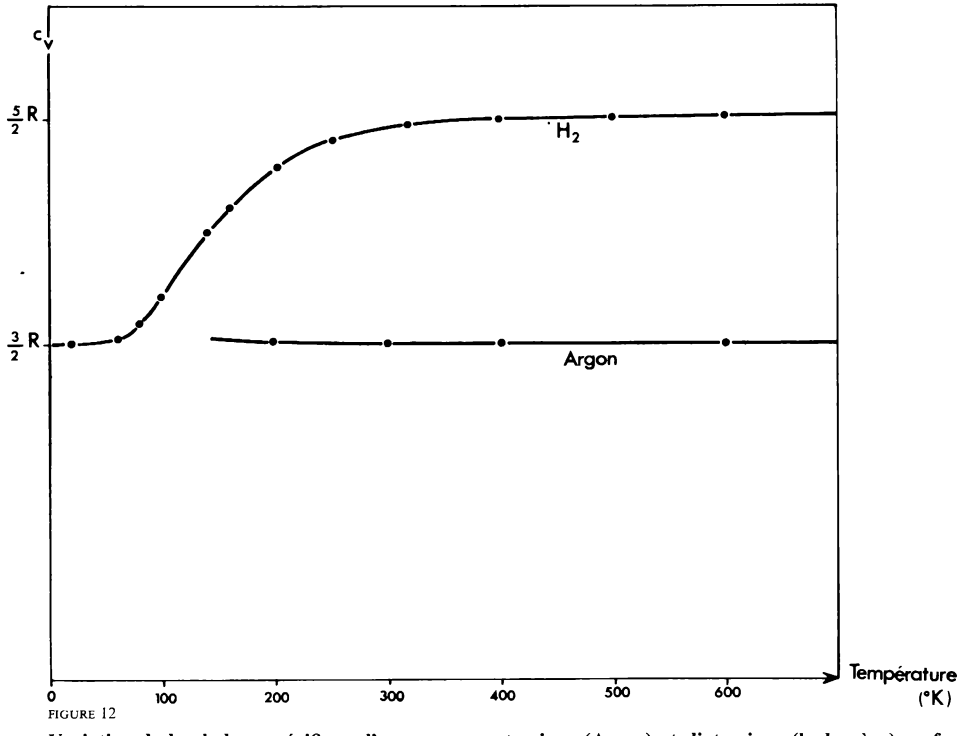


FIGURE 12

Variation de la chaleur spécifique d'un gaz monoatomique (Argon) et diatomique (hydrogène) en fonction de la température.

Cas de molécules diatomiques

Un cas particulièrement intéressant est celui des molécules diatomiques qui ont nécessairement une forme très anisotrope. Une telle molécule a deux moments d'inertie normaux autour des axes Oy et Oz par exemple mais un moment d'inertie extrêmement petit autour de l'axe Ox des deux atomes (fig. 13). Cette molécule se comporte donc du point de vue de la mécanique quantique comme:

(a) un rotateur à 2 degrés de liberté avec des niveaux normalement serrés;

(b) un rotateur plan (1 degré de liberté) autour de l'axe Ox avec des niveaux *très espacés.*

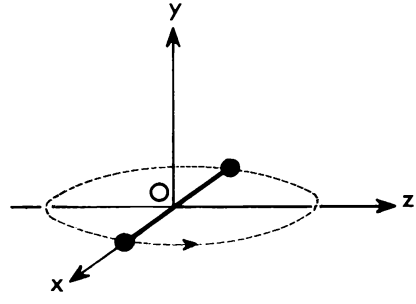


FIGURE 13

La forme d'une molécule diatomique ne se prête pas à la rotation autour de Ox.

A la température ordinaire et même aux températures très élevées, les niveaux du rotateur plan sont tellement écartés qu'il n'y a jamais assez d'énergie pour atteindre le premier niveau au-dessus de l'état de base. La rotation autour de l'axe Ox est donc toujours *gelée.* C'est pourquoi une molécule diatomique a effectivement, du point de vue de la thermodynamique, *5 degrés de liberté* seulement (trois de translation et deux de rotation) d'où son énergie moyenne déterminée par le théorème de l'équipartition:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT$$

soit pour une molécule-gramme:

$$U = \frac{5}{2} NkT = \frac{5}{2} RT$$

$$c_v = \frac{5}{2} R$$

Annex mathématiques

1. Analyse combinatoire

Le problème est de compter le nombre des façons différentes qu'il y a de répartir une collection de N objets (A) identiques entre plusieurs boîtes en plaçant n_1 objets dans la première boîte, n_2 dans la seconde... n_i dans la $i$ème boîte.

Comment ferait-on en pratique pour mettre en place une telle répartition? On tirerait successivement au hasard n_1 objets de la collection et on les jetterait dans la 1re boîte; puis on tirerait n_2 objets pour les jeter dans la seconde boîte... et ainsi de suite jusqu'à la dernière boîte qui reçoit les n_i objets restants. En tirant les objets au hasard les uns après les autres, on constitue une séquence ordonnée des N objets de la collection comme dans la figure 1*(a)*. Puis on sépare les n_1 premiers numéros de la séquence pour les placer dans la boîte 1, les n_2 suivant de (n_1+1) à (n_1+n_2) dans la boîte 2 et ainsi de suite, comme dans la figure 1*(b)*.

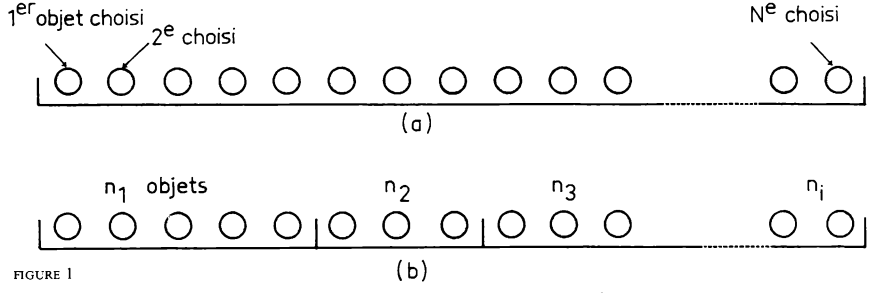


FIGURE 1

Tirage au hasard de N objets d'une collection pour former une séquence ordonnée (a) et répartitions entre les i boîtes (b).

Nous allons d'abord déterminer le nombre des séquences distinctes ou permutations que l'on peut obtenir en tirant successivement les N objets de la collection. Il est évident qu'au premier tirage on a le choix entre les N objets de la collection, soit N possibilités.
Au second tirage il reste (N-1) objets dans la collection, ce qui permet au total N (N-1) possibilités pour choisir une séquence de deux objets. Au troisième tirage il reste (N-2) objets dans la collection, ce qui permet N (N-1)(N-2) possibilités pour choisir une séquence de trois objets, et ainsi de suite. On épuise par ce processus tous les objets de la collection et on a compté une fois et une seule toutes les séquences imaginables des N objets. Le nombre P_N des permutations de N objets est donc:

$$P_N = N! = 1.2...(N-2)(N-1)N \tag{I.1}$$

Ceci posé, nous notons en observant la figure 1(b) que toutes les permutations des N objets ne produisent pas nécessairement une répartition différente entre les i boîtes. En intervertissant les deux premiers choisis par exemple, on obtient une séquence différente sans rien changer pour autant à la répartition entre les boîtes puisque les deux premiers objets choisis vont de toute manière dans la boîte 1. Il y a au total $n_1!$ façons possibles de permuter les n_1 objets contenus dans la première boîte sans changer la répartition. Notre système de tirage nous a donc fait compter $n_1!$ fois la *même répartition*. Il faut diviser le nombre des permutations P_N par $n_1!$ pour éliminer cette redondance. Mais ce n'est pas tout. On a compté $n_2!$ fois la même répartition à cause des permutations possibles des n_2 objets de la seconde boîte; il faut donc diviser encore le résultat précédent par $n_2!$ pour éliminer cette autre redondance. Et ainsi de suite pour toutes les boîtes.
Le nombre des *répartitions* distinctes est finalement:

$$w = \frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots n_i!} \tag{I.2}$$

$$n_1 + n_2 + \ldots + n_i = N$$

Noter que le choix des n_1 objets qui vont dans la i^e et dernière boîte est automatique: ce sont ceux qui restent après le choix des ($n_1 + n_2 + \ldots n_{i-1}$) objets qui vont dans les boîtes précédentes. En particulier, s'il n'y a que deux boîtes 1 et 2, le nombre w:

$$w = \frac{N!}{n_1!\, n_2!} \tag{I.3}$$

$$n_1 + n_2 = N$$

est simplement le nombre des façons distinctes qu'il y a de sélectionner dans un ordre indifférent, n_1 objets parmi une collection de N. Ce nombre est appelé nombre des *combinaisons* des N objets n_1 à n_1 et dénoté $C_N^{n_1}$. On a d'après (3):

$$C_N^n = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \tag{I.4}$$

Théorème: La somme des nombres de combinaisons C_N^n étendue à toutes les combinaisons possibles ($n = 0$ à $n = N$) est égale à 2^N:

$$\sum_{n=0}^{N} C_N^n = 2^N \tag{I.5}$$

Cette propriété résulte, par exemple, de la formule du binôme:

$$\begin{aligned}(1+x)^N &= 1+Nx+\frac{N(N-1)}{2!}x^2+\ldots+\frac{N!}{N!}x^N \\ &= \frac{N!}{N!}+\frac{N!}{1!\,(N-1)!}x+\frac{N!}{2!\,(N-2)!}x^2+\ldots+\frac{N!}{N!}x^N \\ &= C_N^0+xC_N^1+x^2C_N^2+\ldots+x^NC_N^N\end{aligned}$$

D'où la relation (1.5) en posant $x = 1$. La somme 1.5 n'est d'ailleurs qu'une nouvelle façon de compter tous les arrangements possibles de N objets entre deux boîtes. Soit en effet une collection de N objets numérotés 1 à N et deux boîtes A et B. On peut placer l'objet 1 en A ou en B, soit deux possibilités ou deux *arrangements* différents. On peut encore placer l'objet 2 en A ou en B, soit 2^2 arrangements différents des deux objets. Et ainsi de suite... Il y a donc 2^N arrangements différents de N objets entre deux boîtes A et B. Or, un arrangement quelconque ci-dessus correspond par exemple à une population de n objets dans A et $(N-n)$ objets dans B. Cet arrangement est donc compté une fois et une seule dans le nombre des combinaisons C_N^n des N objets n à n. D'une façon générale, tout arrangement des N objets entre les deux boîtes est compté une fois et une seule dans la somme:

$$C_N^0+C_N^1+C_N^2+\ldots+C_N^N$$

Et par conséquent:

$$\sum_{n=0}^{N} C_N^n = 2^N$$

2. Formule de Stirling

Calculer exactement le nombre $n!$ lorsque n est grand serait un travail extrêmement fastidieux. Il est donc nécessaire de disposer d'une expression approximative pour les applications à la mécanique statistique où apparaîssent des nombres $n!$ extrêmement grands. Par définition:

$$n! = 1.2...(n-1)n$$

$$\log n! = \log 1 + \log 2 + ... + \log (n-1) + \log n \tag{II.1}$$

On a représenté de deux façons différentes (fig. 2a et b) la somme (II.1). Ces figures montrent que cette somme est encadrée par:

$$\int_1^n \log x \, dx < \log n! < \int_1^{n+1} \log x \, dx$$

Si n est grand, l'accroissement d'une unité est relativement très petit:

$$\int_1^{n+1} \log x \, dx \simeq \int_1^n \log x \, dx + \log n$$

Nous pourrons donc prendre pour valeur approchée de (II.1) à un terme de l'ordre de $\log n$ près:

$$\log n! \simeq \int_1^n \log x \, dx + O(\log n)$$

Cette intégrale définie peut être intégrée par partie et l'on obtient:

$$\log n! \simeq n \log n - n \tag{II.2}$$

Un calcul plus détaillé permet d'arriver à la formule de Stirling précise à mieux de 1% près dès que n dépasse la dizaine:

$$\log n! \simeq n \log n - n + \frac{1}{2} \log (2\pi n) \tag{II.3}$$

On se contentera le plus souvent de la formule (II.2) simplement pour les nombres n très grands puisque le premier terme négligé est de l'ordre de $\log n$, c'est-à-dire $1/n$ fois plus petit que le terme principal. De toute manière la dérivée de (II.2) ou (II.3) est, à un terme de l'ordre de $1/n$ près:

$$\frac{d \log n!}{dn} \simeq \log n \tag{II.4}$$

On utilisera fréquemment cette expression pour des accroissements *relativement petits* sinon différentiels:

$$\Delta \log n! \simeq \Delta n \log n \tag{II.5}$$

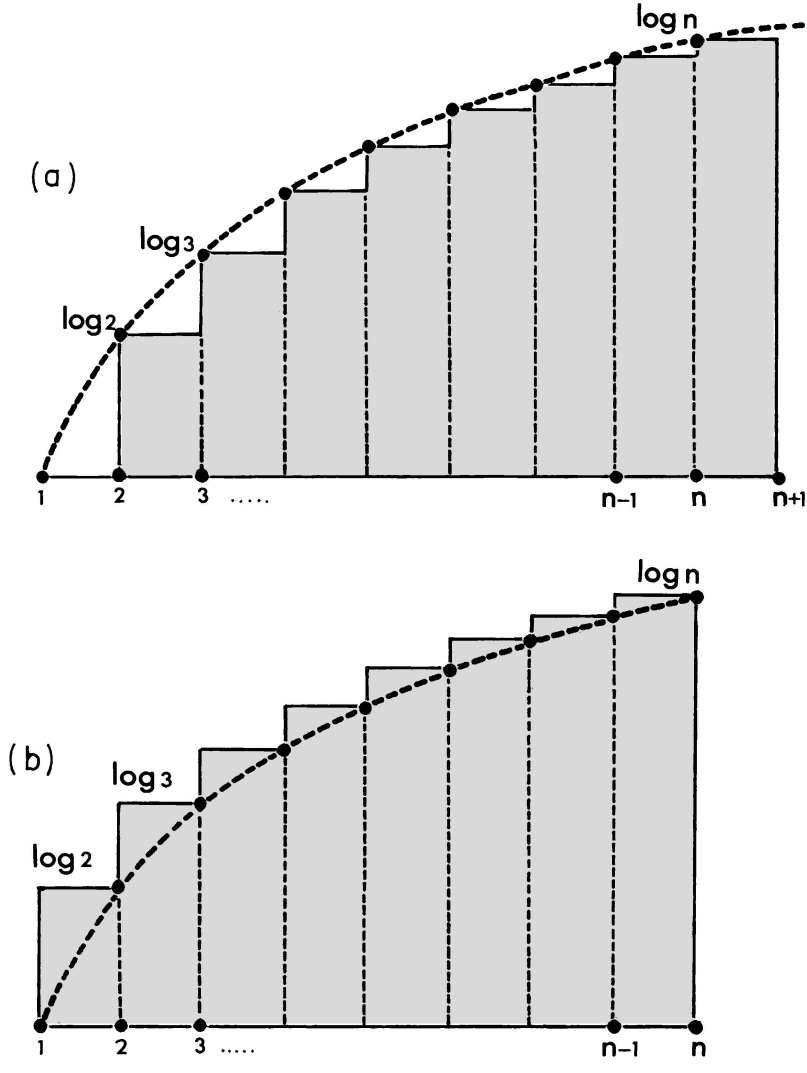


FIGURE 2

Les aires hachurées dans (a) et (b) sont égales à la somme $\sum^{n}$ Log n

3. Distribution de Gauss

On a examiné dans la section III(2.1) la probabilité des répartitions de N particules entre les deux moitiés identiques d'une boîte. On a déterminé l'expression rigoureuse de la probabilité $P(n)$ qu'il y ait n particules à droite et $(N-n)$ à gauche, par exemple:

$$P(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!\,2^N} \tag{III.1}$$

Il s'agit de remplacer les factorielles par des expressions moins encombrantes lorsque N, n et $N-n$ sont des nombres extrêmement grands, comme c'est évidemment le cas en mécanique statistique. Nous utiliserons donc la formule de Stirling sous sa forme simplifiée (II.2). Montrons d'abord que la population $\bar{n}$ la plus probable est la valeur moyenne $N/2$. D'après (II.4) on voit en effet que P ou $\log P$ sont maximums lorsque:

$$\frac{d \log P}{dn} = -\log n + \log (N-n) = 0 \tag{III.2}$$

ou

$$\bar{n} = N - \bar{n}$$

Il s'agit de trouver une expression approchée de la fonction $P(n)$ au voisinage de ce maximum. On développera donc $\log P(n)$ en série de Taylor au voisinage de $n = \bar{n}$ en posant:

$$n - \bar{n} = \Delta n$$

$$\log P(n) = \log P(\bar{n}) + \Delta n \left(\frac{d \log P}{dn}\right) + \frac{\Delta n^2}{2!}\left(\frac{d^2 \log P}{dn^2}\right) + \ldots$$

Le terme du premier ordre est évidemment nul. D'autre part, d'après (III.2):

$$\frac{d^2 \log P}{dn^2} = \frac{d}{dn}\left[-\log n + \log (N-n)\right] = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n}$$

soit pour $n = \bar{n} = N/2$:

$$\left(\frac{d^2 \log P}{dn^2}\right)_{n=N/2} = -\frac{4}{N}$$

Le terme du troisième ordre étant encore nul, le développement de Taylor sera, *au quatrième ordre près*:

$$\log P(n) \simeq \log P(\bar{n}) - \frac{2\Delta n^2}{N}$$

d'où:

$$P(n) = P(\bar{n}) e^{-\frac{2\Delta n^2}{N}} \tag{III.3}$$

On pourrait calculer directement la constante $P(\bar{n})$ en utilisant la formule de Stirling *complète* (l'expression simplifiée (II.2) ne serait pas assez précise ici). Mais il est beaucoup préférable et plus sûr de calculer la constante $P(\bar{n})$ en s'assurant que l'expression (III.3) est correctement *normalisée*, c'est-à-dire:

$$\int_0^\infty P(n)dn = 1 \qquad \text{(III.5)}$$

Si N est suffisamment grand, l'exponentielle prend de part et d'autre du maximum des valeurs excessivement petites, si petites en fait qu'on ne change pratiquement pas le résultat en étendant le domaine d'intégration à l'infini dans l'expression (III.5):

$$\int_0^\infty P(n)dn \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} P(\bar{n})e^{-\frac{2x^2}{N}}dx = 1$$

ou bien:

$$P(\bar{n})\sqrt{\frac{N}{2}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2}dy = 1$$

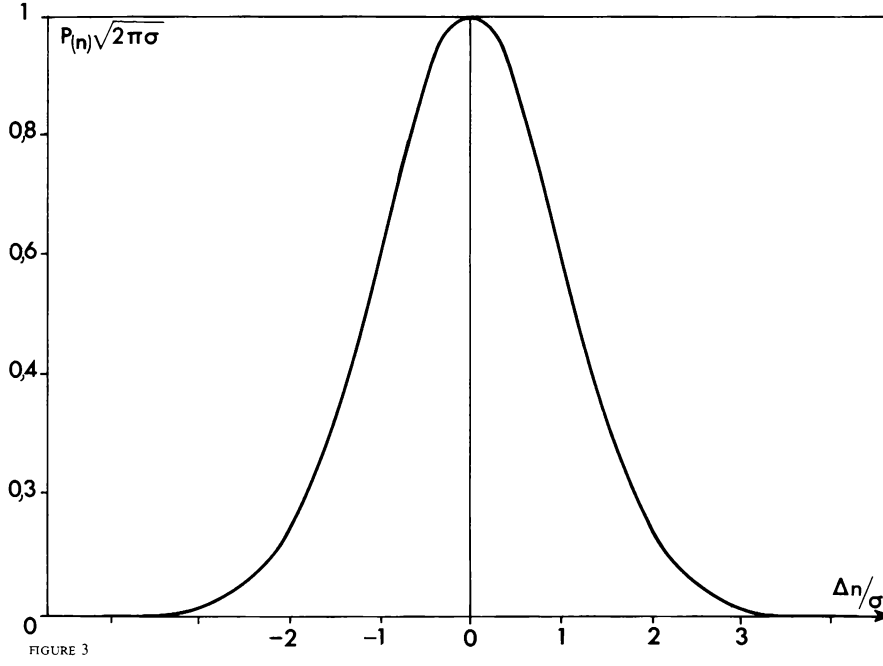


FIGURE 3

Distribution de Gauss en coordonnées réduites $\Delta n/\sigma$.

Nous montrerons dans l'Annexe IV que cette intégrale définie vaut $\sqrt{\pi}$. On obtient finalement la *distribution de Gauss*:

$$P(n) \simeq \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-\frac{2\Delta n^2}{N}} \tag{III.6}$$

expression approchée de (III.1) dans la *limite des grands nombres N*. Comme $P(n)$, cette expression est symétrique par rapport à son maximum ($\Delta n = n - \bar{n} = 0$). Elle présente l'aspect d'une courbe en cloche (fig. 3) avec des ailes qui décroissent très rapidement.

Déviation standard

On caractérise *l'étalement* relatif d'une distribution de Gauss par la valeur quadratique moyenne de l'écart Δn mesurée sur un grand nombre d'essai:

$$\overline{\Delta n^2} = \int_0^{+\infty} \Delta n^2 P(n) dn \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-\frac{2x^2}{N}} dx$$

Par un changement de variable évident, il vient:

$$\overline{\Delta n^2} = \frac{N}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-y^2} dy$$

On montre dans l'annexe IV que cette intégrale définie vaut $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$. Par suite:

$$\overline{\Delta n^2} = \frac{N}{4}$$

On appelle *déviation standard* σ cette valeur quadratique moyenne. La déviation standard de la distribution de Gauss est proportionnelle à $\sqrt{N}$:

$$\sigma = (\overline{\Delta n^2})^{1/2} = \frac{1}{2}\sqrt{N} \tag{III.6}$$

On exprime encore la distribution de Gauss sous la forme:

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\Delta n^2}{2\sigma^2}\right) \tag{III.7}$$

La déviation standard σ fixe l'ordre de grandeur des fluctuations de n que l'on peut attendre avec une probabilité non négligeable. En intégrant la distribution de Gauss entre deux bornes symétriques par rapport à la valeur moyenne $\bar{n}$, on trouve que dans l'ensemble des répartitions observées:

-68% ont un Δn inférieur à 1σ
$-95{,}8\%$ ont un Δn inférieur à 2σ
$-99{,}9\%$ ont un Δn inférieur à 3σ

4. Intégrales définies

Certaines intégrales définies apparaissent fréquemment dans les expressions de la mécanique statistique:

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-x^2} dx \tag{IV.1}$$

Et d'une façon générale:

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-x^2} dx \tag{IV.2}$$

On peut trouver la valeur de l'intégrale définie I_0 par un changement de variables assez astucieux dont nous donnerons ici le détail. On remarque d'abord que l'intégrale double:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} dx dy$$

étendue au premier quadrant du plan x, y peut être séparée en deux facteurs égaux:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} dx dy \equiv \left(\int_0^\infty e^{-x^2} dx\right)\left(\int_0^\infty e^{-y^2} dy\right) = {I_0}^2$$

D'autre part on peut représenter la même intégrale en coordonnées polaire ρ, θ en remplaçant l'élément de surface $dxdy$ par $\rho d\theta d\rho$ (fig. 4). Ainsi

$$\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} dx dy \equiv \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \int_0^\infty \rho e^{-\rho^2} d\rho$$

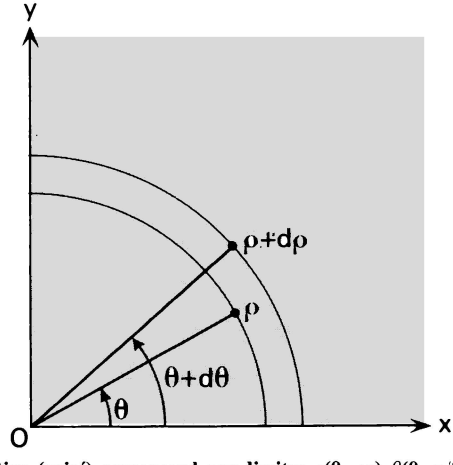


FIGURE 4

Le domaine d'intégration (grisé) correspond aux limites $\rho(0, \infty)$ $\theta(0, \pi/2)$.

Ici, également, l'intégrale double se sépare pour donner:

$$I_0{}^2 = \frac{\pi}{2} \int_0^\infty e^{-\rho^2} \rho d\rho$$

Soit en remplaçant ρ^2 par une nouvelle variable u

$$I_0{}^2 = \frac{\pi}{4} \int_0^\infty e^{-u} du = \frac{\pi}{4}$$

et finalement:

$$I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \tag{IV.3}$$

L'intégrale définie I_1 est calculable directement puisque:

$$I_1 = \int_0^\infty e^{-x^2} x dx = \int_0^\infty e^{-x^2} \frac{d(x^2)}{2} = \frac{1}{2} \tag{IV.4}$$

Maintenant, toutes les autres intégrales définies I_n se déduisent de I_0 ou I_1 par récurrence. On obtient en effet en intégrant (IV.2) par parties la relation:

$$I_n = -\frac{1}{2} \int_0^\infty x^{n-1} d(e^{-x^2}) = \left[-\frac{1}{2} e^{-x^2} x^{n-1} \right]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{n-1}{2} e^{-x^2} x^{n-2} dx$$

soit

$$I_n = \frac{n-1}{2} I_{n-2}$$

En particulier:

$$I_2 = \frac{1}{4}\sqrt{\pi}$$

$$I_4 = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}$$

5. Méthode des multiplicateurs de Lagrange

Soient N variables $x_1, x_2 \ldots x_i$ solutions d'un système d'équations linéaires homogènes, comprenant moins d'équations indépendantes qu'il n'y a de variables (systèmes indéterminé), par exemple deux équations:

$$\begin{aligned} f(x_1 \ldots x_i) &\equiv a_1 x_1 + a_2 x_2 + \ldots \; a_i x_i = 0 \\ g(x_1 \ldots x_i) &\equiv b_1 x_1 + b_2 x_2 + \ldots \; b_i x_i = 0 \end{aligned} \tag{V.1}$$

Pour qu'une forme linéaire des x_i:

$$h(x_1 \ldots x_i) = k_1 x_1 + k_2 x_2 + \ldots + k_i x_i$$

soit *identiquement nulle* pour toutes les valeurs des variables solutions du système (V.1) *il faut et il suffit* que h soit une combinaison linéaire des premiers membres des équations (V.1), c'est-à-dire (α, β étant des constantes à déterminer):

$$h(x_1 \ldots x_i) \equiv \alpha f + \beta g \tag{V.2}$$

Cette condition est évidemment suffisante: toute solution de (V.1) annule simultanément f et g donc également $(\alpha f + \beta g)$.
Montrons que cette condition est aussi nécessaire. Les équations (V.1) et (V.2) étant indépendantes, il existe au moins un couple de variables x_1 et x_2 telles que:

$$\begin{vmatrix} a_1 a_2 \\ b_1 b_2 \end{vmatrix} \neq 0$$

Il existe donc une famille de solutions particulières du système (V.1):

$$\begin{cases} x_1, x_2, x_i \neq 0 \\ x_3 = 0 \\ \quad \ldots \\ x_{i-1} = 0 \end{cases}$$

Pour que ces solutions particulières annulent la forme linéaire h, il faut que le système:

$$\begin{aligned} a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_i x_i &= 0 \\ b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_i x_i &= 0 \\ k_1 x_1 + k_2 x_2 + k_i x_i &= 0 \end{aligned}$$

admettre une solution non triviale (autre que $x_1 = x_2 = x_i = 0$) ou, ce qui revient au même, que ces trois équations ne soient pas indépendantes. Si α et β sont les deux *constantes* solutions du système:

$$\alpha a_1 + \beta b_1 - k_1 = 0$$
$$\alpha a_2 + \beta b_2 - k_2 = 0$$

on peut combiner linéairement les trois équations du système pour éliminer x_1 et x_2 et obtenir une équation équivalente:

$$(\alpha a_i + \beta b_i - k_i)x_i = 0$$

qui n'admet de solution non triviale que si:

$$\alpha a_i + \beta b_i - k_i = 0$$

En répétant le même raisonnement pour toutes les variables x_i, on trouve donc pour *tous les termes* de la forme h:

$$k_i = \alpha a_i + \beta b_i \qquad \text{(V.3)}$$

Les coefficients α et β sont appelés « multiplicateurs » de Lagrange. L'identité:

$$h(x_1 \ldots x_i) = k_1 x_1 + \ldots k_i x_i \equiv 0$$

assortie des conditions (V.1) est donc équivalente à l'identité sans condition:

$$\alpha f + \beta g + h = \sum_i (\alpha a_i + \beta b_i - k_i)x_i \equiv 0$$

les multiplicateurs α et β étant des coefficients à déterminer.

TABLE DES CONS

1. Constantes universelles

Vitesse de la lumière dans le vide: $c = 2{,}998 \times 10^{8}$ m s^{-1}

Constante diélectrique du vide: $\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}$ MKSA

Constante de PLANCK: $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ Joule-seconde

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}0545 \times {}^{-34} \text{ Joule sec.}$$

Nombre d'Avogadro: $N = 6{,}022 \times 10^{23}$ particules/mole

Constante de Boltzmann: $k = 1{,}3805 \times 10^{-23}$ J (°k)$^{-1}$

Constante des gaz parfaits: $R = Nk = 8{,}314$ J (°K)$^{-1}$ (mole)$^{-1}$

2. Constantes à l'échelle atomique

Charge de l'électron et du proton (valeur absolue): $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ Coulomb

Masse au repos de l'électron: $m_e = 0{,}9107 \times 10^{-30}$ kg

Masse au repos du proton: $m_p = 1{,}6725 \times 10^{-27}$ kg

Masse au repos du neutron: $m_n = 1{,}6748 \times 10^{-10}$ m

Rayon de Bohr: $a_o = 0{,}529 \times 10^{-10}$ m

Magnéton de Bohr: $\mu = 0{,}927 \times 10^{-23}$ J° (Tesla)$^{-1}$

3. Unités spéciales

Unité de masse atomique: 1 u.m.a. $= 1{,}660 \times 10^{-27}$ kg

Angström: 1 Å $= 10^{-10}$ m

Electron-volt:	$1\ \text{eV} = 1{,}602 \times 10^{-19}$ Joule
Longueur d'onde d'un photon de 1 électron-volt:	$\lambda_0 = 12396$ Å
Energie associée à 1° K:	$kT = 0{,}8616 \times 10^{-4}$ eV
«Température» associée à 1 eV:	$T = 11605$ °K
Equivalent mécanique de la calorie:	1 calorie = 4,184 Joule
Pression atmosphérique normale:	1 atmosphère = 1,0132 Bar
Point triple de l'eau:	$T_0 = 273{,}16$ °K

INDEX

A

Adiabatique (transformation), 177, 179, 197
AMAGAT (diagramme de), 149
Arrangements, 124, 243
ASTON (spectrographie de masse), 91
Atome-gramme, 147, 165
AVOGADRO (nombre de), 147

B

Bar, millibar, 146
Barrière de potentiel, 50
BOHR (magnéton de), 88, 217
BOHR (modèle d'atome de), 78
BOHR (rayon de), 78
BOLTZMANN (constante de), 141
BOLTZMANN (distribution de), 217
BRAGG (condition de), 32

C

CARNOT (principe de), 186
Calorie, 162, 163
Calorimètre, 162, 163
CELSIUS (température), 158
Chambre de WILSON, 25, 203
Chaleur latente, 168, 182, 204
Chaleur spécifique, 161 à 166, 178, 235, 239
CLAPEYRON (relation de), 204
Classification périodique de MENDELEIEV, 91
Collision (de deux particules), 25, 67, 139
Collision (sur les parois), 142, 155, 171
Combinaisons, 125, 243
COMPTON (effet), 23
Conservation de la charge, 111
Constante de BOLTZMANN, 141
Constante de PLANCK, 21
Constante des gaz parfaits, 147
Corps pur, 201
Correspondance (principe de), 41, 47
Cristal, 31, 236
CURIE (loi de), 220

D

DALTON (loi de), 148
DAVISSON et GERMER (expérience de), 31
DE BROGLIE (longueur d'onde de), 30, 67, 229
DEBYE (température de), 165, 237
Défaut de masse, 103
Degré CELSIUS, 158
Degré KELVIN, 141, 157
Degré de liberté, 225, 235, 240
Désintégration, 109, 116
Détente (compression), adiabatique, 177, 179
Détente de JOULE, 130, 176, 184
Détente de JOULE-KELVIN, 177
Deutérium, 98, 119
Déviation standard, 248
Diffractions des électrons, 27, 31

Dilatation thermique, 159
Distribution de BOLTZMANN, 217
Distribution de GAUSS, 126, 246
Distribution de MAXWELL, 144, 228, 231
Distribution la plus probable, 125, 209
DULONG et PETIT (loi de), 165, 236
Durée de vie moyenne, 110

E

Eau lourde, 98
Effet COMPTON, 23
Effet photoélectrique, 17, 20
Effet tunnel, 54
EHRENFEST (théorème de), 45
EINSTEIN (chaleur spécifique des solides), 237
EINSTEIN (Effet photoélectrique), 20
EINSTEIN (équivalence masse-énergie), 103
Energie interne, 138, 175, 213, 220
Entropie, 196, 222
Equation d'état, 147
Equation de SCHRÖDINGER, 43, 48
Equilibre (état), 131, 185, 199, 222
Equipartition de l'énergie (théorème de), 139, 233
Equivalence (masse-énergie), 103
Equivalent mécanique de la calorie, 163
Equivalence du travail et de la chaleur, 174
Espace de phase du mouvement, 226
Etat de base, 67, 78, 224
Etat macroscopique, 128, 210
Expérience de FRANCK et HERTZ, 75
Expérience de STERN et GERLACH, 86

F

Fission nucléaire, 114, 116
Fluctuation, 126
Fonction d'onde, 34, 43, 63
Fonction de partition, 212, 221
Fonction propre, 56, 63
Formule de STIRLING, 244
FRANCK et HERTZ (expérience de), 75
Fusion (thermodynamique), 168, 201
Fusion thermonucléaire, 119

G

GAUSS (distribution de), 126, 246
Gaz parfait, 136, 147
Goutte liquide (modèle de la), 105
Gyromagnétique (rapport), 82, 89

H

Hamiltonien, 47, 63
HEISENBERG (principe d'incertitude de), 37, 78, 226
Hydrostatique, 150, 233

I

Irréversible (transformation), 129, 154, 184, 198
Isentropique (transformation), 179, 197
Isotopes, 97

J

JOULE (détente de), 130, 176, 184
JOULE-KELVIN (détente de), 177

K

KELVIN (température), 141, 157, 192, 217

L

LARMOR (precession de), 83
Longueur d'onde de DE BROGLIE, 30, 67, 229
Libre parcours moyen, 136
LYMAN (série de), 77, 79

M

Magnéton de BOHR, 88, 217
MAXWELL (distribution des vitesses de), 144, 228, 231
Mélange, 147, 201
MENDELEIEV (classification de), 91
Modèles d'atome, 65, 78
Modèles nucléaires, 99, 105

Molécule-gramme (mole), 147
Moment cinétique, 81, 87, 88
Moment magnétique, 81, 89, 219
Moteur (thermique), 188
Mouvement brownien, 140
Moyenne quadratique, 145, 232

Neutron, 90, 93, 112, 117
Niveau d'énergie, 56, 64, 76, 101, 209
Nombre atomique, 67, 92, 98
Nombre d'AVOGADRO, 147
Nombre de masse, 98
Nombre quantique, 64, 74, 87
Noyau, 66, 91
Nucléon, 90, 98, 102, 111

O

Oscillateur harmonique, 236

P

Paramagnétisme, 217
Particule α, 67, 71, 98, 102, 112
Partition (fonction de), 212, 221
Paquet d'ondes, 34, 39
PAULI (principe d'exclusion de), 90, 102
Permutations, 210, 242
Phase (espace de), 226
Phase (physico-chimique), 167, 201
Photoélectricité, 17
Photoélectron, 18
Photon, 21, 75, 79, 109
PLANCK (Constante de), 21
Point triple, 158, 202
Polymorphisme, 202
Population, 126, 210
Potentiel thermodynamique, 200, 205
Precession de LARMOR, 83
Premier principe (de la thermodynamique), 174
Pression, 145
Principe de CARNOT, 186
Principe de correspondance, 41, 47
Principe de l'équivalence, 174
Principe d'exclusion de PAULI, 90, 102
Principe d'incertitude de HEISENBERG, 37, 78, 226
Probabilité, 125, 133, 213, 217, 227
Proton, 77, 90, 112
Puits de potentiel, 20, 54, 57, 101, 215

Q

Quanta, 16, 20
Quantité de chaleur, 160, 173, 221

R

Radioactivité, 102, 109
Raie spectrale, 75, 80
Rapport gyromagnétique, 82, 89
Rayon de BOHR, 78
Rayons X, 24, 31
Réacteur nucléaire, 117
Réfrigérateur, 192
Relation de CLAPEYRON, 204
Rendement (thermodynamique), 188, 191
Réseau cristallin, 31, 236
Réservoir de chaleur, 185, 193, 209
Résonance, 81, 85, 114
Réversible (transformation), 167, 181, 182, 198
RUTHERFORD (modèle d'atome de), 65

S

SCHRÖDINGER (équation de), 43, 48
Second Principe (de la Thermodynamique), 186
Spectre d'énergie, 56, 64, 77, 112, 215
Spectre (de raies), 75
Spectrographe de masse, 94
Spin, 88, 217
Solide, 164, 202, 235
Solidification, 168, 201
Source chaude (froide), 186
Stationnaire (état), 132, 135, 185, 222
STERN et GERLACH (Expérience de), 86
STIRLING (formule de), 244
Sublimation, 202
Susceptibilité magnétique, 220

T

Température absolue ou KELVIN, 141, 157, 192, 217
Température CELSIUS, 158
Théorème d'EHRENFEST, 45
Thermonucléaire (fusion), 119
Transformation adiabatique, 177, 179, 197
Transformation isentropique, 179, 197
Transformation irréversible, 129, 154, 184, 198
Transformation réversible, 167, 181, 182, 198
Transition (quantique), 74, 79
Travail, 169, 173, 220
Tritium, 98, 120
Tunnel (effet), 54

V

Valeur moyenne (mécanique quantique), 44
Valeur moyenne (statistique), 132
Valeur propre, 63
Vaporisation, 202, 206
Vitesse de phase, vitesse de groupe, 39
Vitreux (état), 204
Volume moléculaire, 147

W

WILSON (chambre de), 25, 203

Y

YOUNG (Expérience des trous de), 27, 37

IMPRIMÉ EN SUISSE, STUDER, GENÈVE
DÉPOT LÉGAL DEUXIÈME TRIMESTRE 1969
NUMÉRO D'ÉDITION 2265
HERMANN, ÉDITEURS DES SCIENCES ET DES ARTS

Directement issue de la réforme de l'enseignement, la collection *Méthodes* offre à l'étudiant et au chercheur des livres nouveaux.

Les auteurs de cette collection ont la double vocation de chercheurs et d'enseignants; aussi leurs livres donnent-ils l'exposé le plus à jour des questions traitées, avec une présentation pédagogique expérimentée et attrayante. Cette synthèse permet au lecteur, dans chaque discipline et à chaque niveau, d'accéder aux stades les plus avancés de la connaissance en percevant l'ensemble du sujet de façon claire et en étant informé des développements en cours.

Introduction à la physique

MÉCANIQUE-ONDES, COURS DE PHYSIQUE. J. Bok, P. Morel

MÉCANIQUE-ONDES, TRAVAUX DIRIGÉS. A. Brelot, N. Hulin-Jung, J. Klein. E. Saltiel

ÉLECTRICITÉ-MAGNÉTISME, COURS DE PHYSIQUE.
P. Baruch, M. Hulin. *En préparation*

ÉLECTRICITÉ-MAGNÉTISME, TRAVAUX DIRIGÉS.
A. Brelot, N. Hulin-Jung, J. Klein, E. Saltiel

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES-RELATIVITÉ. COURS DE PHYSIQUE.
J. Bok. *En préparation*

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES-RELATIVITÉ, TRAVAUX DIRIGÉS. N. Hulin-Jung

PHYSIQUE QUANTIQUE ET THERMIQUE, COURS DE PHYSIQUE. P. Morel

PHYSIQUE QUANTIQUE ET THERMIQUE, TRAVAUX DIRIGÉS. J. Klein. *En préparation*

Éléments de chimie-physique

STRUCTURE DE LA MATIÈRE, CINÉTIQUE CHIMIQUE.
J. Ficini, N. Lumbroso-Bader, J. C. Depezay

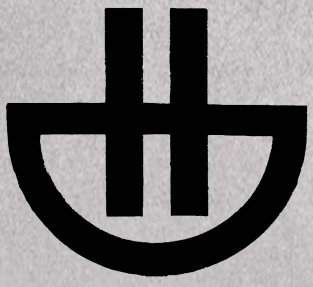
THERMODYNAMIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES.
J. Ficini, N. Lumbroso-Bader, J. C. Depezay. *En préparation*

Chimie physique - Liaisons chimiques

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES ET DES MOLÉCULES SIMPLES.
M. Fayard

Collection de physique du Centre national d'études spatiales

ONDES DANS LES PLASMAS. D. Quémada



Les méthodes
sont les habitudes de l'esprit
et les économies de la mémoire
Rivarol

Hermann, éditeurs des sciences et des arts, 115, bd St-Germain, Paris VI